Доклады Академии Наук СССР
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

МАТЕМАТИКА

Л. ПОНТРЯГИН

ЧИСЛА БЕТТИ КОМПАКТНЫХ ГРУПП ЛИ

(Представлено академиком И. М. Виноградовым 13 II 1935)

В своем докладе в Москве весною 1934 г. Е. Картан указал на проблему нахождения чисел Бетти (Betti) компактных групп Ли (Lie). Приведенные им результаты весьма не полны и получены преимущественно аналитическим путем. Настоящая заметка посвящена нахождению чисел Бетти простых компактных групп Ли. По преимуществу геометрический метод, применяемый здесь, не только позволяет найти числа Бетти, но и построить соответственные циклы, образующие базы гомологий. При доказательстве приходится, однако, использовать один из результатов, указанных Картаном, получаемый не геометрическим методом; именно, если G есть компактная группа Ли, то сумма чисел Бетти G равна 2^r, где r есть ранг G*. Можно надеяться, однако, что от употребления этого результата удастся легко освободиться по способу, указанному ниже. Из всех простых компактных групп Ли остаются пока не рассмотренными мною пять групп, не входящих в четыре бесконечные серии: A_r, B_r, C_r, $r=1, 2, \ldots$, D_r, $r=3, 4, \ldots$ [1], где r ранг группы.

A_r составлена из всех унитарных, унимодулярных матриц $\|a_{ij}\|$, $i, j=1, 2, \ldots, (r+1)$. (Числа a_{ij} комплексные и удовлетворяют соотношениям $\sum_i a_{ij}\overline{a_{ik}}=\delta_{ik}$, где $\|\delta_{ik}\|$ единичная матрица. Детерминант $|a_{ij}|=1$.) Размерность A_r равна r^2+2r.

B_r составлена из всех ортогональных матриц $\|b_{ij}\|$, $i, j=1, 2, \ldots, (2r+1)$, с детерминантом, равным единице. Размерность B_r равна $r(2r+1)$.

C_r составлена из всех унитарных, унимодулярных матриц $\|c_{st}\|$, $s, t=1, 2, \ldots, 2r$, удовлетворяющих еще некоторым дополнительным условиям. Размерность C_r равна $r(2r+1)$.

D_r составлена из всех ортогональных матриц $\|d_{ij}\|$, $i, j=1, 2, \ldots, 2r$, с детерминантом, равным единице. Размерность D_r равна $r(2r-1)$.

Все дальнейшие рассмотрения гомологий будут делаться с ориентированными комплексами, коэффициенты же при них будут предполагаться рациональными.

Определение. Пусть G группа Ли, a и b два цикла в G размерности p и q. Назовем произведением $c=ab$ циклов a и b цикл c, получаемый следующим образом: пусть x и y элементы из G; когда x пробегает цикл a, а y — цикл b, то xy пробегает цикл c. Размерность c равна $p+q$.

Теорема. Пусть G простая группа одного из указанных четырех типов. В G существует последовательность циклов z_h, $h=1, 2, \ldots, r$, где r ранг G и s_h размерность цикла z_h. Обозначим через e единицу группы G и будем рассматривать e как нульмерный цикл. Составим фор-

* Рангом G называется максимальная размерность коммутативной подгруппы группы G.

мальное произведение $(e+z_1)(e+z_2)\dots(e+z_r)$. Если раскрыть это произведение, то каждый его член будет представлять собой цикл в G (см. определение). Совокупность всех таким образом получаемых циклов составляет полную базу гомологий в G. Из этого следует, что если p_s есть s-мерное число Бетти G, то полином $p_0+p_1t+\dots+p_nt^n$ (n — размерность G) от произвольного переменного t равен произведению $(1+t^{s_1})(1+t^{s_2})\dots(1+t^{s_r})$. Для каждого типа групп значения чисел s_h следующие. Для A_r имеем $s_h=2h+1$. Для B_r: $s_h=4h-1$. Для C_r: $s_h=4h-1$. Для D_r, при $h\neq r$, $s_h=4h-1$, но $s_r=2r-1$.

Доказательство. Случай A_r. Зададим на A_r действительную числовую функцию $f(x)$, где x есть элемент из A_r. Если x есть матрица $\|a_{ij}\|$, то положим $f(x)$ равным действительной части от a_{11}. Непосредственные вычисления показывают, что полный дифференциал $f(x)$ обращается в нуль тогда и только тогда, когда $a_{11}=\pm1$. Множество всех матриц, для которых $a_{11}=+1$ представляет собою группу A_{r-1}; множество же A'_{r-1} матриц, для которых $a_{11}=-1$, есть класс смежности для A_{r-1}. Так как A_r связна, то A'_{r-1} можно перевести в A_{r-1} помощью непрерывной деформации, и следовательно всякий цикл из A'_{r-1} гомологичен в G соответственному циклу из A_{r-1}. Построим ортогональные траектории [2] в G для функции $f(x)$. Тогда помощью непрерывных деформаций вдоль траекторий можно всякое множество из G, не пересекающееся с A_{r-1}, свести на A'_{r-1}. Покажем, что всякий цикл из A_{r-1}, негомологичный нулю в A_{r-1}, не гомологичен нулю также и в A_r. Число линейно независимых циклов в A_{r-1} равно 2^{r-1}; таким образом, если p — число циклов из A_{r-1}, линейно независимых в A_r, то $p\leqslant 2^{r-1}$. Максимальное число циклов из A_r, линейно независимых в A_r от циклов, лежащих в A_r-A_{r-1}, также равно p [3]. Но всякий цикл из A_r-A_{r-1} может быть переведен на A'_{r-1} и, таким образом, гомологичен некоторому циклу из A_{r-1}. Следовательно, общее число циклов, линейно независимых в A_r, равно $2p=2^r$, т. е. $p=2^{r-1}$. Таким образом, A_{r-1}, рассматриваемая как цикл в A_r, не гомологична нулю в A_r, и существует некоторый цикл z_r, индекс пересечения которого с A_{r-1} равен единице. Размерность s_r цикла z_r равна разности размерностей A_r и A_{r-1}, т. е. $s_r=2r+1$. Если бы цикл z_r был задан непосредственно при помощи уравнения, как это сделано ниже в случае ортогональных матриц, то доказательство было бы освобождено от употребления теоремы о сумме чисел Бетти для группы. Пусть a и b два цикла из A_{r-1}, индекс пересечения которых в A_{r-1} равен единице. Легко видеть, что тогда индекс пересечения az_r и b в A_r также равен единице. Таким образом, az_r и b оба не гомологичны нулю в A_r. Таким образом, базис гомологий в A_r слагается из базиса гомологий в A_{r-1} и произведений элементов базиса A_{r-1} с циклом z_r, и формула, данная в теореме, получает индуктивное доказательство.

Случай C_r исследуется вполне аналогично случаю A_r. Разница в доказательстве получается лишь в подсчете разницы размерностей C_r и C_{r-1}.

Случай B_r и D_r объединим. Рассмотрим группу K_m всех ортогональных матриц $\|k_{ij}\|$, $i, j=1, 2, \dots, m$, с детерминантом, равным $+1$. Функцию $f(x)$ определим условием $f(x)=k_{11}$. Попрежнему полный дифференциал $f(x)$ обращается в нуль тогда и только тогда, когда $k_{11}=\pm1$. Множество всех матриц, у которых $k_{11}=+1$, обозначим через K_{m-1}. Пусть v_i, $i=1, 2, \dots, m$, — компоненты вектора v длины единица, заданного в m-мерном евклидовом пространстве. Рассмотрим матрицу $\|v_{ij}\|=\|\delta_{ij}-2v_iv_j\|$; она ортогональна, и ее детерминант равен -1. Две ма-

трицы вида $\|v_{ij}\|$ совпадают тогда и только тогда, когда соответственные векторы v совпадают или противоположны. Таким образом, множество всех матриц вида $\|v_{ij}\|$ образует топологически проективное пространство размерности $m-1$. Обозначим через $\|v'_{ij}\|$ матрицу, отличающуюся от $\|v_{ij}\|$ лишь знаком первой строки. Множество всех матриц $\|v'_{ij}\|$ обозначим через M. Индекс пересечения M с K_{m-1} в K_m равен ± 1. Если m четно, то M — ориентируемое многообразие и является циклом. Таким образом, индукция от K_{m-1} и K_m при m четном идет так же, как и в случае A_r.

Пусть теперь m нечетно. Рассмотрим матрицу $\|v''_{ij}\|$, отличающуюся от матрицы $\|v_{ij}\|$ только знаком второй строки. Множество всех матриц вида $\|v''_{ij}\|$ обозначим через N, а его подмножество, определяемое условием $v_1=0$, обозначим через M'. N является проективным пространством размерности $m-1$ и не ориентируемо. M' есть проективное пространство размерности $m-2$ и ориентируемо. M', рассматриваемое как цикл в N, гомологично нулю в N. Легко видеть, что $N\subset K_m$, $M'\subset K_{m-1}$. M' представляет собою в отношении K_{m-1} то же самое, что M в отношении K_m; и так как $m-1$ четно, то M' является в отношении K_{m-1} тем самым циклом, который был построен в K_m для m четного и не был гомологичен нулю в K_m (при m четном); теперь же M' не гомологичен нулю в K_{m-1}, но гомологичен нулю в K_m. Отсюда легко заключить, что только те циклы из K_{m-1} не гомологичны нулю в K_m, которые лежат в K_{m-2} (K_{m-2} есть множество матриц, для которых $k_{11}=k_{22}=+1$). И индукция от K_{m-2} к K_m при m нечетном идет почти так же, как и в случае A_r.

Математический институт
им. В. А. Стеклова.
Академия Наук СССР.
Москва.

Поступило
13 II 1935.

MATHEMATICS

ON BETTI NUMBERS OF COMPACT LIE'S GROUPS

By L. PONTRJAGIN

(*Communicated by I. Vinogradow, Member of the Academy, 13.II.1935*)

In his Moscow report in spring 1934, E. Cartan indicated the problem of finding the Betti numbers of compact Lie groups. The results which he communicated are very incomplete and are obtained mainly by analytical methods. The determination of Betti numbers of simple compact Lie groups forms the object of the present note. The mainly geometrical method here employed makes it possible not only to find the Betti numbers, but also to construct the corresponding cycles forming the homology bases. In the proof it is necessary, however, to make use of one of the results indicated by Cartan and obtained by non-geometrical methods; namely, if G is a compact Lie group, then the sum of Betti numbers of G is equal to 2^r, where r is the rank of G.* One may hope, nevertheless, that it will be possible to get rid of the use of this result with the aid of the method indicated below. Of all the simple compact Lie groups only five have not yet been considered by me, namely, those which do not belong to the four infinite series: A_r, B_r, C_r ($r=1, 2, \ldots$), D_r ($r=3, 4, \ldots$)(1), where r is the rank ot the group.

* The rank of G is the maximum dimension of a commutative subgroup of G.

A_r is composed of all the unitary unimodular matrices

$$\| a_{i,j} \| \ (i, j = 1, \ldots, r+1).$$

($a_{i,j}$ are complex numbers satisfying the relations $\sum_i a_{i,j}\, \bar{a}_{i,k} = \delta_{i,k}$, where $\| \delta_{i,k} \|$ is the unit matrix. The determinant $| a_{i,j} | = 1$.) The dimensionality of A_r equals r^2+2r.

B_r is composed of all the orthogonal matrices

$$\| b_{i,j} \| \ (i, j = 1, \ldots, 2r+1),$$

with the determinant 1. The dimensionality of B_r equals $r\,(2r+1)$.

C_r is composed of all the unitary unimodular matrices

$$\| c_{s,t} \| \ (s, t = 1, \ldots, 2r)$$

satisfying certain supplementary conditions. The dimensionality of C_r equals $r\,(2r+1)$.

D_r is composed of all the orthogonal matrices $\| d_{i\ j} \| \ (i, j = 1, \ldots, 2r)$ with the determinant 1. The dimensionality of D_r equals $r\,(2r-1)$.

In all subsequent considerations of homologies we shall deal with oriented cycles whose coefficients will be supposed to be rational.

Definition. Let G be a Lie group, a and b two cycles in G of dimensionalities p and q. Let us call the product $c = ab$ of the cycles a and b the cycle c obtained in the following way: let x and y be elements of G; when x describes the cycle a and y — the cycle b, then xy describes the cycle c. The dimensionality of c equals $p+q$.

Theorem. Let G be a simple group of one of the four types indicated above. There exists in G a sequence of cycles z_k $(h = 1, \ldots, r)$, where r is the rank of G and s_h the dimensionality of the cycle z_h. Let e denote the unit element of the group G an let us consider e as a zero-dimensional cycle. Let us form the formal product $(e+z_1)(e+z_2)\ldots(e+z_r)$. If we develop this product, then its every member will represent a cycle in G (see the definition). The set of all the cycles thus obtained forms a complete homology base of G. It follows that if p_s is the s-dimensional Betti number of G, then the polynomial $p_0+p_1 t+\ldots+p_n t^n$ (n is the dimensionality of G) is equal to the product $(1+t^{s_1})(1+t^{s_2})\ldots(1+t^{s_r})$. The numbers s_h have here the following values. For A_r we have $s_h = 2h+1$; for B_r, $s_h = 4h-1$; for C_r, $s_h = 4h-1$; for D_r we have $s_h = 4h-1$, when $h \neq r$ and $s_r = 2r-1$.

Proof. The case of A_r. Let us define on A_r a real function $f(x)$, where x is an element of A_r. Now, x being a matrix $\| a_{i,j} \|$, let us put $f(x)$ equal to the real part of $a_{1,1}$. An immediate computation shows that the complete differential of $f(x)$ vanishes when and only when $a_{1,1} = \pm 1$. The set of all matrices for which $a_{1,1} = +1$ forms a group A_{r-1}; while the set A'_{r-1} of matrices for which $a_{1,1} = -1$ is a co-set to A_{r-1}. Since A_{r-1} is connected, A'_{r-1} can be transformed into A_{r-1} by a continuous deformation, and consequently every cycle in A_{r-1} is homologous in G to a corresponding cycle A_{r-1}. Let us construct the orthogonal trajectories (2) in G for the function $f(x)$. Every set in G non-intersecting A_{r-1} can be transformed into A'_{r-1} by a continuous deformation along the trajectories. Let us show that every cycle in A_{r-1} non-homologous to zero in A_{r-1} is also non-homologous to zero in A_r. The number of linearly independent cycles in A_{r-1} equals 2^{r-1}; hence, if p is the number of cycles in A_{r-1} linearly independent in A_r, we have $p \leq 2^{r-1}$. The maximum number of cycles in A_r linearly independent of the cycles lying in $A_r - A_{r-1}$ is also equal to p. But every cycle in $A_r - A_{r-1}$

may be transformed into A'_{r-1} and is therefore homologous to a cycle in A_{r-1}. Hence, the total number of cycles linearly independent in A_r equals $2p = 2^r$, i. e. $p = 2^{r-1}$. Thus, A_{r-1} considered as a cycle in A_r is non-homologous to zero in A_r, and there exists a cycle z_r whose intersection index with A_{r-1} is equal to unity. The dimensionality s_r of the cycle z_r is equal to the difference of the dimensionalities of A_r and A_{r-1}, i. e. $s_r = 2r + 1$. Should the cycle z_r be given directly by means of an equation, as this is made below in the case of orthogonal matrices, the proof would be free from the use of the theorem on the sum of Betti numbers of a group. Let a and b be two cycles in A_{r-1}, whose intersection index in A_{r-1} is unity. It is easy to see that the intersection index of az_r with b in A_r is then also unity. Hence az_r and b are both non-homologous to zero in A_r. Hence, a homology base of A_r may be composed of a homology base of A_{r-1} and of the products of the elements of the base of A_{r-1} with the cycle z_r. The formula given in the theorem thus receives an inductive proof. The case of C_r may be treated in a quite similar way. A distinction in the proof is obtained only in the computation of the difference of dimensionalities of C_r and C_{r-1}.

The cases of B_r and D_r can be unified. Let us consider the group K_m of all orthogonal matrices $\| k_{i,j} \|$ $(i, j = 1, \ldots, m)$ with the determinant $+1$. Let us define the function $f(x)$ by the condition $f(x) = k_{1,1}$. As before, the complete differential of $f(x)$ vanishes when and only when $k_{1,1} = \pm 1$. Let K_{m-1} denote the set of all matrices with $k_{1,1} = +1$. v_i $(i = 1, \ldots m)$ being the components of a vector v of length unity given in the m-dimensional Euclidean space, let us consider the matrix $\| v_{i,j} \| = \| \delta_{i,j} - 2v_i v_j \|$. It is orthogonal, and its determinant is equal to -1. Two matrices of the form $\| v_{i,j} \|$ coincide when and only when the corresponding vectors v coincide or are opposite. Hence, the set of matrices of the form $\| v_{i,j} \|$ forms a topologically projective space of dimension $m-1$. Let us denote by $\| v'_{i,j} \|$ the matrix differing from $\| v_{i,j} \|$ merely by the sign of the first row, and by M the set of all matrices $\| v'_{i,j} \|$. The intersection index of M with K_{m-1} in K_m equals ± 1. When m is even, M is an orientable manifold and forms a cycle. Hence the induction from K_{m-1} to K_m goes on for an even m in the same way as in the case of A_r.

Now let m be odd. Let us consider the matrix $\| v''_{i,j} \|$ differing from the matrix $\| v_{i,j} \|$ merely by the sign of the second row. Let N denote the set of all matrices of the form $\| v''_{i,j} \|$, M' its subset defined by the condition $v_1 = 0$. N is a projective space of dimension $m-1$ and is non orientable; M' is a projective space of dimension $m-2$ and is orientable. M' considered as cycle in N is homologous to zero in N. It is easy to see that $N \subset K_m$, $M' \subset K_{m-1}$. M' plays in K_{m-1} the same role as M does in K_m; and since $m-1$ is even, M' is relative to K_{m-1} the same cycle that was constructed in K_m for an even m and was non-homologous to zero in K_m (for an even m); now M' is non-homologous to zero in K_{m-1}, but homologous to zero in K_m. Hence, we conclude easily that among the cycles in K_{m-1} only those are non-homologous to zero in K_m which lie in K_{m-2} (K_{m-2} is the set of matrices with $k_{1,1} = k_{2,2} = +1$). The induction from K_{m-2} to K_m for odd m goes on almost in the same way as in the case of A_r.

V. Stekloff Mathematical Institute,
Academy of Sciences of the USSR.
Leningrad.

Received
13. II. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА. — REFERENCES.

[1] E. Cartan. Memorial Sc. Math., fasc. XLII, 1930. [2] M. Morse. Trans. Amer. Math. Soc., **27**, 1925. [3] L. Pontrjagin. Math. Ann., **105**, 1931, S. 190.

Г. Г. АППЕЛЬРОТ

К ВОПРОСУ О ДЕЙСТВИТЕЛЬНЫХ НЕПРЕРЫВНЫХ РЕШЕНИЯХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ УПРОЩЕННОЙ ОСНОВНОЙ ФОРМЫ

(*Представлено академиком С. А. Чаплыгиным 27 XI 1934*)

§ 1. В настоящей статье я делаю небольшое дополнение к моей работе „О некоторых свойствах действительных непрерывных решений дифференциальных уравнений упрощенной основной формы“ (4), содержащей изучение действительных непрерывных решений так наз. мною далее 1-го рода, и терминология, равно как и обозначения которой, всюду удерживаются.

Также сохраняется здесь и общее предположение о кусочной (stückweise) непрерывности* функции ω_i, т. е. о наличии у них только конечного числа точек разрыва внутри каждого конечного промежутка изменений t, что делает, по крайней мере на каждом участке отдельно, возможной их интеграцию по Коши, который и создал свою концепцию интеграла, имея в виду именно такие функции, но наличность так наз. условия (α) не всегда предполагается.

Эти дополнения имеют целью установить для соответствующих Д. У. (I) (Д. У. упрощенной основной формы) необходимые и пополнить частью уже данные в статье (4) достаточные условия существования, хотя бы в области достаточно близкой к начальной точке t_0, действительных непрерывных решений вообще, а не отдельных их специальных классов, как это собственно имеется главным образом в виду в цитированной статье, т. е., имеют целью, хотя и по отношению только к частной форме Д. У. и при известных, хотя и довольно широких, предположениях об их коэффициентах (собственно дополнительных членах) коснуться мало разработанного вопроса о непрерывных решениях Д. У. вблизи и в самых точках разрыва коэффициентов, что быть может, несмотря на всю простоту полученных здесь результатов, представляет некоторый интерес. В результате всего анализа мне, между прочим, удается выявить существование еще одного нового вида, хотя отчасти, и предуказанного теоремой IIIb статьи (4), действительных непрерывных решений (решения 2-го рода).

§ 2. Прежде чем приступить к изложению, я считаю нужным отметить, что все действительные решения Д. У. (I) разделяются здесь мною на два рода: решения 1-го рода (в рассматриваемой области), которые, кроме случаев приведенности, ни в одной (конечной) точке своей непрерывности, хотя бы и только односторонней, ни для одной функции y_i

* Чтобы не было недоразумений, я должен оговориться, что в поправке 1 на заключительной (514) странице вышецитированной статьи (4) вместо слова „непрерывными“ ошибочно стоит „аналитическими“, что должно быть исправлено. Также следует исправить в тексте той же работы следующие погрешности и опечатки во избежание кажущихся противоречий с теперешним изложением: 1) стр. 454, 6-я строка сверху, после слов „прерывных“ вставить „а иногда и для непрерывных“; 2) стр. 466, последняя строка снизу, после слов „решения“ вставить „или же с обращением по временам в некоторых y_i“; 3) стр. 482, 13-я строка снизу, слова „(β), (γ) или (α), (β_1), (γ_1) (соотв. (β_2), (γ_2))“ удалить, а далее вместо слов „$\overline{\omega}_i = 0$“ должно быть „$\int_{t_0}^{t} \omega_i dt$ всегда ограничены сверху“; 4) стр. 495, 2-я строка сверху, после слов „должен“ вставить „не“

не допускают значение 0, и решения 2-го рода, которые непременно это допускают и тогда, разумеется, только в точках (θ) бесконечного разрыва хотя бы некоторых ω_i, так как в точках конечного разрыва и точки непрерывности ω_i для действительных непрерывных (неприведенных) решений этого, как увидим, никогда не может быть. Также должно всюду дальше иметь в виду, что теоремы и доказательства формулируются мною для удобства изложения для главных решений (основной и приведенных систем), что начальная точка t_0 всегда предполагается выбранной, если не сделано особой оговорки, так, что она не совпадает с какой-либо точкой (θ) бесконечного разрыва функции ω_i и что начальные значения y_{i_0} не равны 0, что в силу определения понятия непрерывности ([1]) всегда возможно и чего, при условии обратного распространения рассмотрений на всю смежную область непрерывности решения, достаточно для общности результатов.

§ 3. Теорема 1. Для существования действительных непрерывных решений 1-го рода в точке (θ) и на некотором протяжении от нее в одну сторону (вправо или влево) (односторонняя непрерывность) необходимо, чтобы соответствующие интегралы Коши $\int_{t_0}^{t} \omega_i\, dt$, где t_0 и t лежат на одном каком-либо рассматриваемом интеграле, непрерывности ω_i при стремлении t к точке θ стремились к некоторым конечным пределам, т. е. чтобы односторонне вычисленные тут так наз. особые интегралы ([2]) для всех ω_i равнялись в пределе 0 [одностороннее условие (α) статьи ([4])].

Теорема 1а. Для существования действительных непрерывных решений 1-го рода в точке (θ) и на некотором протяжении по обе ее стороны (двусторонняя непрерывность) необходимо существование в точке (θ) так наз. обобщенных интегралов Коши (несобственные интегралы), т. е. необходимо, чтобы оба (справа и слева) вычисленные особые интегралы для каждого ω_i равнялись в пределе 0 [полное условие (α)].

Доказательства обеих теорем непосредственно вытекают из формул, всегда существующих (2′а) статьи ([4]), если исходить из некоторого начального значения t_0 и под $\int_{t_0}^{t} \omega_i\, dt$ понимать, если нужно, обобщенный интеграл Коши.

Что касается достаточности условий существования действительных непрерывных решений 1-го рода, то тут имеет место следующее предложение.

Теорема 2. Если необходимые условия теоремы 1 или 1а выполняются, то для всякой системы конечных значений в точке θ (или какой-либо другой) и тогда уже безусловно функций y_i всегда существует одно (и только одно) действительное непрерывное решение соответствующих Д. У. (I) в точке θ (или соответственно какой-либо другой и тут всегда двустороннее) и на некотором протяжении в одну или соответственно обе стороны от нее.

Доказательство для условий теоремы 1а и безусловно для других, кроме θ, точек было уже дано в статье ([4]) (см. там теорему I), а для условий теоремы 1 вытекает из подобных же соображений, так как общая теория интеграций ([3]) не предполагает при соответствующих выводах непременно двусторонности существования действительного непрерывного решения.

Так же для вывода можно воспользоваться и здесь приводимым ниже преобразованием (а).

Замечание. Если условия теоремы 1 удовлетворены с одной и не удовлетворяются с другой стороны, то соответственные действительные непрерывные решения будут непременно односторонними. Из доказанного можно между прочим легко вывести, что Д. У. (I) при условии (α) статьи (4) не допускают в указанной там области никаких других действительных непрерывных решений, кроме решений, 1-го рода: $(P), (V), (A)$ и (B) и что у Д. У. 2-й категории ($\omega_i = \text{const}$) никогда других действительных непрерывных решений, кроме решений 1-го рода, быть не может.

§ 4. Что касается действительных непрерывных решений 2-го рода, то тут могут быть доказаны следующие теоремы:

Теорема 3. Для существования действительных непрерывных решений 2-го рода в точке θ и по одну ее сторону необходимо, чтобы хотя некоторые из соответствующих интегралов Коши $\int_{t_0}^{t} \omega_i dt$ стремились к $-\infty$ как к пределу, при $t \to \theta$, при конечности и определенности других интегралов.

Теорема 3а. Для двустороннего решения необходимо, чтобы подобное же условие удовлетворялось для одних и тех же интегралов Коши, вычисленных уже с обеих сторон. При этом в обеих теоремах функции y_i, соответствующие интегралам Коши, обращающимся в $-\infty$, непременно тут обращаются в 0, что невозможно для других и чего в действительных непрерывных решениях не может быть ни у одного y_i вне точек θ. Эти теоремы также вытекают из формул (2′а) статьи (4).

Теорема 4. Условия теорем 3 и 3а являются и достаточными для существования соответственных действительных непрерывных решений 2-го рода в точке θ и соответствующей ее окрестности, но здесь в отличие от теоремы 2 мы будем иметь для всякой (при $t = \theta$) системы значений функций y_i, такой, что все y_i, соответствующие интегралам Коши, коих пределы $-\infty$, равны 0, а остальные любым конечным количествам, не одно, но целое зависящее от k произвольных параметров семейство действительных непрерывных решений, если число 0 здесь равно k, причем для двух смежных интервалов непрерывности y_i эти параметры могут иметь различные значения.

Таким образом здесь всегда может быть образован не частный, а тоже общий интеграл Д. У. (I). В случае аналитических ω_i это может быть голоморфное решение. Эта теорема легко доказывается путем применения такого преобразования:

$$y_i = z_i e^{\int_{t_0}^{t} \omega_i dt} \qquad (a)$$

и, следовательно,

$$\frac{dz_i}{dt} = z_i \left({}_1a_1 z_1 e^{\int_{t_0}^{t} \omega_1 dt} + \ldots + {}_1a_n z_n e^{\int_{t_0}^{t} \omega_n dt} \right). \qquad (b)$$

Из сравнения формулы (a) с формулами (2′b) статьи (4) следует, что при условиях теоремы 3 или 3-а для каждого действительного непрерывного решения Д. У. (I) соответствующие функции z_i остаются в точке θ ограниченными и в ее окрестностях непрерывными, как, конечно, и все $e^{\int_{t_0}^{t} \omega_i dt}$.

Формулы (a) доказывают также верность и обратного заключения (непрерывности y_i при непрерывности z_i).

Если это так, то, так как система Д. У. (b) на основании свойств действительных непрерывных решений Д. У., устанавливаемых в их общей теории, всегда допускает в точке θ и по одну (или обе) ее стороны одно (и только одно) действительное непрерывное решение, соответствующее произвольным конечным значениям функции z_i в точке θ, соответствующая система действительных непрерывных решений будет существовать здесь и у Д. У. (I). Но так как задание значений функции y_i, отличных от 0 в точке, определяет однозначно соответствующие значения z_i, а значения остальных z_i могут быть выбраны произвольно, то эти последние и являются упоминаемыми в теореме k произвольными параметрами, так что действительных непрерывных решений Д. У. (I) здесь будет иметься уже не одно, а целое семейство.

Таким образом теорема 4 доказана.

Замечание. Как показывают примеры, действительные непрерывные решения 2-го рода иногда могут существовать на целых больших отрезках, иногда на целом (правом или левом) конце оси t, а иногда и для всех t. Они могут при этом составляться, т. е., из кусков отдельных решений, иногда даже с примесью приведенных частей.

Не входя далее в рассмотрение этих вопросов, я закончу здесь свою статью, оговорившись при этом, что точки конечного разрыва ω_i, особо не затронутые в настоящей работе, потому что действительные непрерывные решения Д. У. (I) ведут себя в них в главном как и в точках непрерывности ω_i [ср. §§ 2 и 4 моей статьи ([4])].

Поступило
27 XI 1934.

MATHEMATIK

ZUR FRAGE DER REELLEN KONTINUIERLICHEN LÖSUNGEN VON DIFFERENTIALGLEICHUNGEN DER VEREINFACHTEN FUNDAMENTALFORM

Von G. APPELROT

(*Vorgelegt von S. Čaplygin, Mitglied der Akademie, d. 27.XI.1934*)

ZUSAMMENFASSUNG

In vorliegender Schrift werden einige Sätze aufgestellt, als Vervollständigung meiner Arbeit: „Über einige Eigenschaften reeller kontinuierlicher Lösungen von Differentialgleichungen der vereinfachten Fundamentalform“ ([4]). Im Falle der s. g. stückweise kontinuierlichen Zusätzglieder in den Differentialgleichungen der Form:

$$\frac{dy}{dt} = y_i\,({}_ia_1 y_1 + {}_ia_2 y_2 + \ldots + {}_ia_n y_n + \omega_i) \qquad (i = 1, 2 \ldots n) \quad (1)$$

kann man ein System hinreichender und notwendiger Bedingungen für die Existenz der reellen kontinuierlichen Lösungen sogar in Punkten der Diskontinuität der Funktionen ω_i aufstellen.

Eingegangen
d. 27.XI.1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] Гурса. Курс мат. анализа. Т. 1, стр. 3, 1911. [2] Валлэ-Пуссен. Курс анализа бескон. малых. Т. I, вып. 2, стр. 257, 1922. [3] Picard. Traité d'Analyse. T. II, Ch. VI, 1926. [4] ИМЕН, № 4, 1934. Bull. Acad. Sci. URSS, № 4, 1934.

А. И. ПОПОВ

О НЕКОТОРЫХ ОПРЕДЕЛЕННЫХ ИНТЕГРАЛАХ

(*Представлено академиком И. М. Виноградовым 1 XII 1934*)

1°. Пользуясь известным интегралом Вебера W. 395*

$$\int_0^\infty e^{-p^2t^2} J_\nu(at)\, J_\nu(bt)\, t\,dt = \frac{1}{2p^2}\, e^{-\frac{a^2+b^2}{4p^2}}\, I_\nu\left(\frac{ab}{2p^2}\right); \quad R(\nu) > -1 \tag{1}$$

и элементарным соотношением

$$\int_0^\infty J_\nu(tb)\, K_\nu(kb)\, b\,db = \frac{t^\nu}{k^\nu}\,\frac{1}{k^2+t^2}, \tag{2}$$

находим, умножая (2) на $te^{-p^2t^2} J_\nu(at)\,dt$ и интегрируя от 0 до ∞:

$$\frac{1}{2p^2}\cdot e^{-\frac{a^2}{4p^2}}\cdot \int_0^\infty K_\nu(kb)\, I_\nu\left(\frac{ab}{2p^2}\right) e^{-\frac{b^2}{4p^2}}\, b\,db = \frac{1}{k^\nu}\int_0^\infty \frac{t^{\nu+1} e^{-p^2t^2} J_\nu(at)\,dt}{k^2+t^2}. \tag{3}$$

Вводим интеграл В. А. Фока**

$$K_\nu(kb)\, I_\nu\left(\frac{ab}{2p^2}\right) =$$

$$= \int_0^\infty J_0(bx)\left(\frac{\sqrt{x^2+\left(k+\frac{a}{2p^2}\right)^2}-\sqrt{x^2+\left(k-\frac{a}{2p^2}\right)^2}}{\sqrt{x^2+\left(k+\frac{a}{2p^2}\right)^2}+\sqrt{x^2+\left(k-\frac{a}{2p^2}\right)^2}}\right)^\nu \frac{x}{\sqrt{x^2+\left(k+\frac{a}{2p^2}\right)^2}} \tag{4}$$

$$\frac{dx}{\sqrt{x^2+\left(k-\frac{a}{2p^2}\right)^2}}.$$

Из (3) и (4), обозначая скобки, стоящие под знаком степени ν, через A, найдем:

$$\frac{k^\nu}{2p^2}\, e^{-\frac{a^2}{4p^2}}\cdot \int_0^\infty A^\nu \frac{x\,dx}{\sqrt{x^2+\left(k+\frac{a}{2p^2}\right)^2}\cdot\sqrt{x^2+\left(k-\frac{a}{2p^2}\right)^2}} \int_0^\infty J_0(bx)\, e^{-\frac{b^2}{4p^2}}\, b\,db = \tag{5}$$

$$= \int_0^\infty \frac{t^{\nu+1} e^{-p^2t^2} J_\nu(at)\,dt}{k^2+t^2}.$$

* Обозначения те же, что в нашей работе „О некоторых определенных интегралах, содержащих цилиндрические функции“ (1).

** См. нашу статью „Замечание к работе В. А. Фока и т. д.“ (2).

В силу интеграла Вебера (1), заменив еще x^2 и p^2 через x и p, найдем:

$$\int_0^\infty \frac{t^{\nu+1} e^{-pt^2} J_\nu(at)\,dt}{k^2+t^2} = \frac{1}{2}\cdot\frac{k^\nu e^{-\frac{a^2}{4p}}}{(\alpha-\beta)^\nu}\int_0^\infty (\sqrt{x+\alpha}-\sqrt{x+\beta})^{2\nu}\frac{e^{-px}\,dx}{\sqrt{x+\alpha}\cdot\sqrt{x+\beta}}, \qquad (6)$$

где, для краткости, $\left(k+\frac{a}{2p}\right)^2=\alpha$, $\left(k-\frac{a}{2p}\right)^2=\beta$; $p>0$.

После незначительных преобразований, заменяя еще a через $2ap$, найдем окончательно:

$$\int_0^\infty \frac{t^{\nu+1} e^{-pt^2} J_\nu(2apt)\,dt}{k^2+t^2} = \frac{k^\nu}{2^{\nu+1}} e^{pk^2}\int_{\frac{k^2+a^2}{2ak}}^\infty (\sqrt{z+1}-\sqrt{z-1})^{2\nu}\frac{e^{-2kapz}}{\sqrt{z^2-1}}\,dz, \qquad (7)$$

$$R(\nu)>-1;\quad p>0;\quad k>0;\quad a>0.$$

При $\nu=-\frac{1}{2}$ и $a=k$ найдем, например,

$$\int_0^\infty \frac{e^{-pt^2}\cdot\cos 2kpt\cdot dt}{t^2+k^2} = \frac{\pi}{2k}e^{-pk^2} - \frac{\sqrt{\pi p}}{2}e^{pk^2}\cdot\int_0^1 e^{-k^2p\frac{u^2+1}{u}}\cdot\frac{du}{\sqrt{u}}.$$

Наиболее замечательный случай формулы (7) есть:

$$\int_0^\infty \frac{t^{\nu+1} e^{-xt^2} J_\nu(2xt)\,dt}{1+t^2} = \frac{1}{2^{\nu+1}}\cdot e^x\cdot\int_1^\infty (\sqrt{z+1}-\sqrt{z-1})^{2\nu}\frac{e^{-2xz}}{\sqrt{z^2-1}}\,dz = \qquad (8)$$

$$= \frac{e^x}{2}\cdot\int_0^\infty e^{-\nu t-2x\,\mathrm{Ch}\,t}\cdot dt.$$

Отсюда получаем ряд интегралов, выражающихся через функции Макдональда и их производные и т. п., например:

$$\int_0^\infty \frac{te^{-xt^2} J_0(2xt)\,dt}{1+t^2} = \frac{e^x}{2}K_0(2x). \qquad (9)$$

Много результатов получается еще из (8), благодаря широкой возможности интегрирования по параметру x. Подобные интегралы встречаются в физических вопросах.

2°. Попутно укажем здесь один любопытный результат, полученный от обращения методом Ханкеля разрывного интеграла, подобного известным интегралам Сонина-Гегенбауэра (3). *

Этот результат следующий:

$$\int_b^\infty J_{2\nu}(y\sqrt{p^2-q^2})\frac{\cos p\sqrt{y^2-\rho^2}}{\sqrt{y^2-\rho^2}}\,dy = \cos\nu\pi\cdot I_\nu\left(\rho\frac{p-q}{2}\right)\cdot K_\nu\left(\rho\frac{p+q}{2}\right); \qquad (10)$$

$$b>0;\quad p>q.$$

* Отсюда можно получить много подобных результатов с помощью преобразования Ханкеля.

Он также может служить для вывода интеграла В. А. Фока (4), как и предложенный нами для той же цели интеграл равенства (2) второй из цитированных наших работ. Последний тоже получается с помощью преобразования Ханкеля из выражения, содержащего под знаком интеграла произведение трех цилиндрических функций.

Ленинградский индустриальный институт.

Поступило 1 XII 1934.

MATHEMATIK

ÜBER EINIGE BESTIMMTE INTEGRALE

Von A. POPOV

(*Vorgelegt von I. Vinogradow, Mitglied der Akademie, d. 1. XII. 1934*)

ZUSAMMENFASSUNG

Von den Beziehungen (1) und (2)* ausgehend und unter Verwertung der durch (4) gegebenen Darstellung eines Produktes von zwei zylindrischen Funktionen in Form eines Integrals erhält Verf. in § 1 die Formel (7), aus welcher die Ausdrücke (8) und (9) als Spezialfälle folgen. Als weiteren Spezialfall ist auf nachstehendes Ergebnis hinzuweisen:

$$\int_0^\infty \frac{e^{-pt^2} \cdot \cos 2kpt \cdot dt}{t^2 + k^2} = \frac{\pi}{2k} e^{-pk^2} - \frac{\sqrt{\pi p}}{2} e^{pk^2} \int_0^1 e^{-k^2 p \frac{u^2+1}{u}} \cdot \frac{du}{\sqrt{u}}.$$

In § 2 wird ein Verfahren angegeben zur Herstellung von dem Integral (10) analogen Integralen, dessen Spezialfall in Watson „Theory of Bessel Functions“ vorkommt.

Unsere Ergebnisse lassen sich auch verallgemeinern, bieten jedoch dabei den Nachteil einer sehr komplizierten Form.

Leningrader industrielle Institut.

Eingegangen d. I. XII. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] ДАН, 1934, II, № 1. C. R. Acad. Sci. URSS, 1934, II, № 1. [2] ДАН, 1934, I, № 7. C. R. Acad. Sci. URSS, 1934, I, № 7. [3] Watson. Bessel Functions. 411, 415, 428.

АСТРОНОМИЯ

А. В. МАРКОВ

О ПРИМЕНЕНИИ МЕТОДА ГАШЕНИЯ К ФОТОМЕТРИИ ПРЕДЕЛЬНО СЛАБЫХ АСТРОНОМИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

(*Представлено академиком С. И. Вавиловым 4 XII 1934*)

Большая эффективность метода гашения (М. Г.) при лабораторных измерениях яркости предельно слабых объектов доказана С. И. Вавиловым и его сотрудниками (1).

В 80-х годах прошлого столетия М. Г. применяли и в астрофотометрии. Притчард (2) дал по М. Г. каталог значений блеска 2784 ярких звезд до 6-й величины.

* Die eingeklammerten Zahlen verweisen auf die entsprechend nummerierten Formeln im russischen Text.

Позднее астрономы оставили М. Г., главным образом из-за большей точности и удобств, даваемых другими методами при измерении ярких объектов ([3]). Отзываясь о М. Г. до последнего времени отрицательно, астрофизики не учитывали его преимуществ при применении его к предельно слабым объектам. Интересно, что М. Г. почти не применяли для промеров поверхностных яркостей таких слабых объектов как Млечный путь, Зодиакальный свет и фон ночного неба.

Крайний интерес измерения яркостей указанных объектов побудил автора, повторив предварительно примеры по программе С. И. Вавилова, провести определения точности измерений поверхностей разного углового диаметра, относительной глубины порога глаза для таких поверхностей, а также и абсолютной яркости порога своего глаза.

Для первых двух из этих промеров был использован фотометр С. И. Вавилова, причем глаз, находясь в одном сопряженном фокусе линзы, видел ее освещенной препаратом из ленардовского фосфора, стоящим в другом сопряженном фокусе этой линзы. Абсолютную яркость, соответствующую порогу своего глаза, автор определил, промерив сначала на фотометрической скамье (совместно с Л. Я. Чахровым) яркость слабого промежуточного эталона и погасив затем этот эталон до порога прибором С. И. Вавилова. Эталон представлял собой ряд молочных пластинок, освещенных сзади слабой лампой. Свет эталона имел красноватый оттенок.

Средняя ошибка одного измерения автора по М. Г. (табл. 1) оказалась того же порядка, что и других лиц, работавших у С. И. Вавилова. Точность измерений оказалась наибольшей для поверхностей. Зависимости ее от углового размера поверхности не удалось обнаружить, но измерения дали (правая часть табл. 1) понижение абсолютной глубины порога для больших полей.

Таблица 1—Table 1

Средняя ошибка одного измерения М. Г. Mean error of one measurement by the quenching method			Относительный порог М.Г. Relative threshold of the quenching method		
Способ измерений Method of measurement	Ошибка Error	Рядов Series	Поле Fiel	Порог Threshold	
					%
Без точки . . . . . No point	$\pm 0^m.19$	12	0°.5	$0^m.0$	100
С фиксированной точкой . . . With a fixed point	± .12	10	1.5	1 .8	19
Поверхность . . . . . Surface	± .06	8	5.5	2 .0	16
			11°.0	2 .2	13

Правая часть табл. 1 показывает, что за счет большей чувствительности ретины на периферии можно установить глаз в фокусе телескопа и, гася изображение объектива, освещенного слабой звездой, увеличить этим и проникающую способность М. Г. на одну—две звездных величины.

Анализ измерений старых астрофотометристов, с одной стороны, и наших лабораторных измерений, с другой,— показал, что при новом опыте промера М. Г. небесных объектов необходимо было бы:

1) Употреблять клинья с константой порядка $0^m.$ 25/1 см.*

2) При промерах точечных изображений и малых поверхностей

* Большие константы клиньев старых приборов вредили точности измерений.

(до видимого диаметра в 15′) вводить в поле красную фиксационную точку.

3) Создавать вокруг головы наблюдателя полную темноту.

4) Применять фотометры для М. Г. преимущественно в установках с неподвижным положением головы наблюдателя (например, типа Equatorial coudé (4).

Таблица 2—Table 2

1	2	3	4	5	6
O	(+ 0.15)	—		(∓ 0.08)	2
B	+ 0.17	—		.10	30
A	+ 0.07	+ 0.34	+ 0.70	.06	58
F	+ 0.04	+ 0.25	+ 0.37	07	27
G	+ 0.03	+ 0.15	+ 0.29	08	15
K	+ 0.00	+ 0.00	—	0.07	61
M	(+ 0.11)	+ 0.07	— 0.29	0.07	7

В столбце 1 приведен спектральный тип звезд и в столбце 6 число звезд данного спектрального типа, использованых для получения разностей.

Column 1 of the table shows the spectral type of the stars, and Column 6, the number of stars of a given spectral type used in obtaining the differences.

Из-за разной чувствительности дневного и сумеречного зрения, можно ждать систематических расхождений значений между яркостями и промерными обычными методами М. Г.

Притчард сравнивал величины звезд своего каталога с Гарвардскими величинами и высказывался за отсутствие такой разницы. Однако, группируя разности указанных выше величин по спектрам звезд (табл. 2), мы, по средним значениям этих разностей, скорее можем отметить наличие систематического хода разностей (см. столбец 2, табл. 2).

Направление этого хода такое же, какое теория дает для хода разностей величин звезд, получаемых только колбочным и только палочным зрительным аппаратом (5), но величина хода у последних разностей (столбец 3, табл. 2) в 3—4 раза больше. Индивидуальное значение наблюденных разностей дает рассеяние, перекрывающее теоретический ход (см. столбец 4).

Интересно, что точность М. Г. не зависит от цветовой температуры источника.*

Обратимся теперь к промерам по М. Г. очень слабых поверхностных яркостей астрономических объектов. Мы знаем в $\frac{\text{св}}{\text{см}^2}$ или в миллифотах абсолютные величины яркостей для порога глаза (6) и ряда астрономических объектов (7). С этими данными мы можем сопоставить абсолютную яркость фона ночного неба, промеренную Добротиным, Франком и Черенковым (8) прибором С. И. Вавилова на Эльбрусе, летом 1934 г. (см. табл. 3).

Сопоставление этих величин показывает, что методом гашения мы должны промерять яркость всех предельно-слабых

* В столбце 5 приводится величина $\Delta m = \frac{|\Delta mi|}{n}$, характеризующая точность промеров Притчарда; здесь Δmi — индивидуальные отклонения от среднего результата, n — число измерений.

Таблица 3—Table 3

1	2	3	4
Туманности . . . . . Nebulae	$B \times 10^{-6}$		
Спираль *M* 31 . . . . . Spiral *M* 31	5700	± 6%	20^m
Газовая слабая . . . . . Gas spiral (faint)	140	38	50
Спираль слабая . . . . . Faint spiral	100	40	50
Млечный путь . . . . . Milky Way	48	52	2^h30^m
Зодиакальный свет . . . . . Zodiacal Light	48	52	
Фон неба (Франк) и звездный фон . Background of the sky (Frank) and stellar background	47	52	
Звездный фон (у Д., Ф. и Ч.) . . . . Stellar background (Dobrotin, Frank and Cerenkov)	19		
Порог глаза автора . . . . . The threshold of the writer's eye	7.0	100	$(5—4^h)$
Минимальный . . . . . Minimum	0.7		

В столбце 1—2 приводятся небесные объекты и их абсолютные яркости в миллифотах, а в столбце 4 экспозиция, необходимая для съемки указанных яркостей объективом светосилы 1:5 при значении γ равном 0.5 для этих яркостей. Численные данные взяты главным образом из наблюдательного архива автора. Яркость фона неба по Д., Ф. и Ч. на первый взгляд кажется слишком большой. Однако, ее величина проконтролирована также сравнением фона неба с Полярной звездой. Схождение абсолютных значений яркостей и прироста яркостей поля фотометра при введении в него Полярной звезды по изменениям Д., Ф. и Ч. и по астрономическим подсчетам подтверждает верность абсолютной яркости фона неба. По обоим способам эта величина получается одинаковой с точностью до $2^1/_2$ %. Следует отметить, что яркость звездного фона на участке неба, промеренном Д., Ф. и Ч. по данным Seares [12] получается лишь в 2.5 раза слабее, чем суммарная яркость свечения неба и звездного фона.

Таблица 4—Table 4

Метод Method	Проникающая способность Power of penetration	Средняя ошибка Mean error	Примечания Remarks
Визуальный . . . . . Visual	12^m	±0.07	
Фотографический . . . . Photographic	14^m	+ .10	
Фотоэлектрический . . . . Photoelectric	5^m	.01	Фотометр Гутника [11] Guthnick's photometer
Метод гашения . . . . . Quenching method	8	.01	Нов. прибл. (расчет) New approxim. (calcul).
	14	.08	

астрономических объектов с точностью не ниже 6%. Такая точность не может быть получена методом сравнения полей ни для одного из таких объектов (табл. 3) даже в лабораторных условиях, если принять во внимание максимальную точность лабораторных измерений таких яркостей по Бленшерду ([9]) (см. столбец 3 табл. 3), Такие объекты кроме метода гашения можно также мерять фотографически, но при достаточно больших экспозициях (см. столбец 4 табл. 3), получая при этом точность измерений, не превышающую те же 6%.

Фотографическая фотометрия при больших экспозициях вносит, однако, свои систематические ошибки. Известно, что Вольф и Паннекок ([10]) профотометрировали весь северный Млечный путь, пользуясь экспозициями до 6 час. Они не смогли, однако, решить следующего вопроса: является ли реальным полученное ими 20-кратное различие яркостей наиболее темных участков в Млечном пути у галактического центра и на 180° от него. Возникает мысль не является ли объяснением больших значений яркостей последних то обстоятельство, что они фотографировались зимой, когда и фон неба значительно ярче, чем летом. Как показали измерения И. А. Добротина, И. М. Франка и И. А. Черенкова, исключать яркость фона неба, меряя его по М. Г., мы можем.

Переходя к сравнению методов, применяемых при измерении блеска звезд, мы даем в табл. 4 сравнительную проницательную силу этих методов для объектива 325 мм диаметром, а также и соответствующую им точность измерений. На рефлекторе таких размеров В. В. Никоновым и П. П. Добронравиным в Аббас-Тумане проводились фотоэлектрические и фотографические измерения блеска звезд. Предельные величины звезд, приведенные в табл. 4, даны исходя из результатов их наблюдений. Предел визуальных величин для таблицы мы получили, экстраполируя на инструмент указанных размеров предельную величину звезд.

При простой оптике прибора С. И. Вавилова, поглощение светлой части клина не будет больше, чем 0.5, и следовательно М. Г. можно будет мерять звезды, только на эту величину ярче предельно видимых. Работая с глазом в фокусе телескопа большой апертуры мы можем выиграть еще одну — полторы величины.

Табл. 4 показывает, что и в звездной фотометрии для слабых объектов метод М. Г. догоняет только фотографическая фотометрия, но и то за счет больших экспозиций, не выигрывая при этом в точности. Для слабых звезд с быстрым изменением яркости М. Г. будет поэтому иметь несомненное преимущество над фотографическим методом.

Исходя из изложенного, следует считать весьма целесообразным опыт применения М. Г. как к промерам Млечного пути, фона неба и других слабых светящихся поверхностей, так и к очень слабым переменным с быстрым изменением блеска.

Заканчивая статью, автор считает приятным долгом выразить признательность И. М. Франку, любезно предоставившему ему свой наблюдательный материал еще до его опубликования.

Государственный оптический институт.
Ленинград.

Поступило
4 XII 1934.

ASTRONOMY

THE QUENCHING METHOD AS APPLIED TO THE PHOTOMETRY OF JUST VISIBLE ASTRONOMICAL OBJECTS

By A. MARKOV

(*Communicated by S. Wawilow, Member of the Academy, 4. XII. 1934*)

The high effectiveness of the quenching method in laboratory measurements of just visible objects has been proved by S. I. Wawilow and his collaborators (1).

In the eighties of the last century, the quenching method was also used in photometry. Pritchard (2) catalogued by that method the brightness values of as many as 2784 bright stars down to the 6th magnitude.

Later on, the quenching method was abandoned by the astronomers in favour of other methods, mainly because the latter afforded a greater accuracy and convenience in measuring bright objects (3). In adopting an unfavourable attitude towards the quenching method, however, the astrophysicists have so far overlooked its advantages when applied to faint objects. Curiously enough, the quenching method has so far been scarcely applied in measuring the surface brightness of such faint objects as the Milky Way, the Zodiacal Light and the background of the night sky.

The exceptional interest afforded by the measurement of the brightness of the above objects has induced the writer, after duplicating the measurements as outlined by S. I. Wawilow, to determine the accuracy of measurements of surfaces having a different angular diameter, of the relative depth of the threshold of vision for such surfaces, as well as of the absolute brightness of the threshold of his own vision.

The first two sets of measurements were made with the Wawilow photometer, when the eye, being placed in one of the conjugated foci of the lens, saw the latter illuminated by a Lennard phosphorus preparation placed in the other conjugated focus of the same lens. As to the absolute brightness corresponding to the threshold of his own vision, the writer determined it by measuring first of all (together with L. J. Čachrov) the brightness of an intermediate faint etalon on a photometric bench and by subsequently quenching the latter, with S. I. Wawilow's appliances, down to the level of the threshold. The etalon consisted of a series of milk-glass plates illuminated by a lamp from behind. The light of the etalon was tinged with red.

The mean error of measurement made by the writer in using the quenching method (Table 1, p. 445) was found to be of the same order as in the case of other persons working under S. I. Wawilow. The accuracy of measurement proved to be the greatest for surfaces. It was impossible to determine its dependence on the angular size of the surface, but the measurements gave (Table 1, right) a lowering of the absolute depth of the threshold for large fields.

It may be seen from Table 1 that, owing to a greater sensitivity of the retina at the periphery, it is possible, by placing the eye in the focus of the telescope and by quenching the image of the objective illuminated by a faint star, to increase the penetrating power of the quenching method by one or two stellar magnitudes.

An analysis of the measurements made by former astrophotometrists, on the one hand, and of our own laboratory measurements, on the other,

shows that, should new measurements of celestial objects be attempted by the quenching method, it would be necessary:

1) To use wedges with a constant of the order of 0.25/1 cm.*

2) In measuring punctual images and small surfaces (up to 15′ visible diameter), to introduce into the field a red fixation point.

3) To create complete darkness round the observer's head.

4) In applying the quenching method, to use photometers mainly in such arrangements whers the observer's head is motionless [e. g., of the Equatorial Coude type (4)].

Owing to differences in the sensitiveness of day and twilight vision, persistent divergencies may be expected to occur between brightness values as ascertained in the usual manner and by the quenching method. Pritchard, who compared the stellar magnitudes of his own catalogue with the Harvard magnitudes, was of the opinion that no such difference existed. Still, in grouping the differences of the above values according to stellar spectra (Table 2, p. 446), one would feel inclined to infer, from the mean values of these differences, that there was a certain regularity in their variation (cf. Column 2, Table 2).

The variation of these differences is the same as that given by theory for the variation of differences in stellar magnitudes as would be obtained by an organ of vision (5) entirely made up of either cones or rods. Still, the gradient of these latter differences (Column 3, Table 2) is 3—4 times as high. The individual values of observed differences give a scattering that overlaps the theoretical variation (cf. Column 4).

It is interesting to note that the precision of the quenching method is not affected by the colour temperature of the source.**

Let us now consider the measurements by the quenching method of very faint surface brightnesses of astronomical objecs. We know the absolute brightness values for the threshold of the eye (6) of a number of astronomical objects (7) as expressed either in candles/cm^2 or in milliphots. We may compare these data to the absolute brightness of the background of the night sky as measured by Dobrotin, Frank and Čerenkov (8) with the S. I. Wawilow apparatus on Mount Elbrus in the summer of 1934 (cf. Table 3, p. 447).

A comparison of these values shows that in using the quenching method in measuring the brightness of any very faint astronomical objects (of limit faintness) we should aim at an accuracy well within 6%. Such an accuracy cannot be obtained for any of such objects (Table 3) by the field comparison method, even in laboratory conditions, if we take into account the maximum precision of laboratory measurements of such brightnesses according to Blanchard (9) (cf. Column 3 of Table 3). In addition to the quenching method, those objects can also be measured photographically, provided the exposures are long enough (cf. Column 4 of Table 3), but also in this case the accuracy of measurement does not exceed 6%.

Photographic photometry with long exposures is, however, subject to some inherent errors. Wolf and Pannekock (10) are known to have meas-

* The high constants of the wedges used in former instruments impaired the accuracy of measurements.

** Column 5 gives the value $\Delta m = \frac{|\Delta mi|}{n}$ characterizing the accuracy of Pritchard's measurements; here, Δmi is the individual deviations from the mean result, n is the number of measurements.

ured photometrically the whole of the northern Milky Way, using exposures of up to 6 hours. They were unable, however, to answer the question of whether the 20-fold difference in brightness obtained by them for the dark spots of the Milky Way near the galactic centre and 180° away from it was genuine. It may be suggested that the higher brightness values of the latter are due to the fact that they were photographed in winter, when the background of the sky is much brighter than in summer. As shown by the measurements of I. A. Dobrotin, I. M. Frank and P. A. Čerenkov, the brightness of the background of the sky cannot possibly be eliminated, if measurements are made by the quenching method.

Columns 1—2 give the astronomical objects and their absolute brightnesses in milliphots. Column 4 shows the exposure necessary to photograph the respective brightnesses with a 1 : 5 objective, the gamma-value for these brightnesses being equal to 0.5. The numerical data have been mainly supplied by the writer's observation files. The brightness of the background of the sky according to Dobrotin, Frank, and Čerenkov, would at first sight seem to be exaggerated. Its value, however, has also been verified by a comparison of the background of the sky to the Polar Star. The correctness of the absolute brightness of the background of the sky is confirmed by the agreement of the absolute brightness values of the increment of brightness of the photometer's field due to the inclusion into the latter of the Polar Star, whether those brightnesses are measured by Dobrotin, Frank, and Čerenkov or ascertained from astronomical calculations. Either method gives the same value within $2^1/_2{}^0/_0$. It should be noted that the brightness of the stellar background in the region of the sky measured by Dobrotin, Frank, and Čerenkov is, according to Seares data [12], only 2.5 times fainter than the integral brightness of sky luminescence and the stellar background.

In passing to a comparison of methods used in measuring the brightness of stars, we give in Table 4 the comparative power of penetration of these methods for an objective 325 mm in diameter, as well as the corresponding precision of measurements. V. V. Nikonov and P. P. Dobronravin used a reflector of that size to effect photoelectric and photographic measurements of the brightness of stars at Abas-Touman. The limiting magnitudes of stars as given in Table 4 are based on the results of their observations. The limiting visual magnitudes were obtained for the table by extrapolating to an instrument of that size the limiting magnitude of the stars.

Owing to the optical simplicity of the S. I. Wawilow apparatus, the absorption of the bright portion of the wedge will not exceed 0.5, and, consequently, it will be possible to apply the quenching method only in measuring stars exceeding by that value the brightness of just visible stars. By placing the eye in the focus of a telescope with a large aperture we may gain another magnitude, or a magnitude and a half.

Table 4 shows that also in stellar photometry and as far as faint objects are concerned, there is nothing to compare with the quenching method, except, perhaps, photographic photometry, and even that subject to long exposures and with no gain in precision. In the case of faint stars with swift variations of brightness, the quenching method therefore offers undoubted advantages over the photographic method.

In would consequently be highly advisable to use the quenching method in measuring the brightness of the Milky Way, of the background of the sky, and of other faintly luminescent surfaces, as well as very faint variables with swift fluctuations of brilliancy.

In conclusion, the writer deems it a pleasant duty to tender his best thanks to I. M. Frank, who kindly placed at his disposal his observation data prior to their publication.

State Optical Institute.
Leningrad.

Received
4. XII. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] Е. М. Брумберг и С. И. Вавилов. ДАН, 1934, III, № 6. E. Brumberg u. S. Wawilow. C. R. Acad. Sci. USSR, 1934, III, № 6. [2] Mem. Royal Astr. Soc., v. 47, 1882—1883, p. 353—456. [3] Г. А. Тихов. Астрофотометрия, 1921, стр. 33. [4] Muller. Die Photometrie der Gestirne. 1897, S. 192. [5] Minnaert and v. der Bilt. Monthly Notices R. A. S., v. 92, p. 438—439. [6] С. О. Майзель. Свет и зрение. 2-е изд., стр. 95 и 103. [7] A. Marcov. Astron. Nachr., 1929. [8] Н. Добротин, И. Франк, П. Черенков. ДАН, 1935, I, № 2-3. N. Dobrotin, L. Frank, and P. Čerenkov. C. R. Acad. Sci. URSS, 1935, I, № 2-3. [9] С. О. Майзель. Свет и зрение. стр. 95. [10] M. Wolf u. A. Pannekock. Public. Astron. Inst. Univ. Amsterdam, № 3, 1933. [11] Guthnick. ZS. für Instrumentenkunde, v. 44, S. 303, 1924. [12] F. Searcs. Astroph. Journ., 52, 183.

АСТРОНОМИЯ

Б. В. НУМЕРОВ

член-корреспондент Академии Наук СССР

ОБЩИЕ ФОРМУЛЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ВОЗМУЩАЮЩИХ СИЛ ПРИ ВЫЧИСЛЕНИИ АБСОЛЮТНЫХ ВОЗМУЩЕНИЙ В ПОЛЯРНЫХ КООРДИНАТАХ

1. Основные формулы для вычисления возмущений полярных координат. Выбирая за плоскость xy плоскость невозмущенной орбиты планеты, определенной эпохи оскуляции, невозмущенное движение астероида мы будем определять радиусом-вектором r_0 и долготой u_0, отсчитанной от узла пересечения орбиты с эклиптикой. Обозначая через ν и σ возмущения радиуса-вектора r_0 и долготы u_0 и далее, обозначая через z возмущение третьей координаты, направленной по нормали к невозмущенной орбите планеты, искомые возмущенные прямоугольные координаты планеты мы можем написать в следующем виде:

$$\begin{aligned} x &= (r_0 + \nu)\cos(u_0 + \sigma)\cos\beta; \\ y &= (r_0 + \nu)\sin(u_0 + \sigma)\cos\beta; \\ z &= (r_0 + \nu)\sin\beta. \end{aligned} \tag{1}$$

Для вычисления возмущений ν, σ и z первого порядка относительно масс, мы воспользуемся формулами: *

$$\begin{aligned} \frac{\nu}{ma^2 p} &= C_1\cos v + C_2\sin v + \int h^{-3}(C + S + Rh^2)\sin(\bar{v} - v)\,dv; \\ \frac{\sigma}{ma^2} &= C_3 - \frac{e\nu\sin v}{ma^2 p} - 2\int \frac{\nu}{ma^2 p}\,dv + \frac{1}{2}\int (C + S)h^{-2}\,dv; \\ \frac{z}{ma^2 r_0} &= C_4\cos v + C_5\sin v + \int Z\sin(\bar{v} + v)\,dv, \end{aligned} \tag{2}$$

где C, C_1, C_2, C_3, C_4 и C_5 суть постоянные интегрирования, m — масса возмущающей планеты, $\alpha = \frac{p}{p'}$ отношение параметров орбиты астероида и возмущающей планеты, e — эксцентриситет, v — истинная аномалия астероида в невозмущенном движении, $\bar{v}$ — постоянная величина при интегрировании, равная после интегрирования истинной аномалии v и, на-

* Б. Нумеров. Бюллетень Астрономич. ин-та, № 35.

конец, R и S величины, связанные с возмущающими силами. Для вычисления возмущающих сил мы воспользуемся следующими формулами:

$$\begin{aligned} R &= D(\cos\gamma - N - \beta) - \alpha\lambda_1; \\ T &= D(\sin\gamma - N\operatorname{cotg} l); \\ Z &= D\sin l' \sin j; \\ S &= 2\int (Th^2 + Rhe\sin v)\, dv. \end{aligned} \tag{3}$$

Основная функция D вычисляется по формулам:

$$\begin{aligned} D &= (W-1)\lambda_0; \\ W &= (1+\beta^2 - 2\beta\cos\gamma + 2\beta N)^{-3/2}; \\ \beta &= \alpha\frac{h'}{h};\quad \lambda_k = \frac{(h')^{k+2}}{h^{k+3}}, \end{aligned} \tag{4}$$

причем для краткости введены следующие обозначения:

$$\begin{aligned} \gamma &= l' - l; & h &= 1 + e\cos v; \\ N &= 2\sin l \sin l' \sin^2 j/_2; & h' &= 1 + e'\cos v'. \end{aligned} \tag{5}$$

В последних формулах l и l' обозначают невозмущенные долготы астероида и возмущаемой планеты, отсчитанной от узла пересечения орбит, и j угол взаимной наклонности.

Для вычисления долгот l и l' мы воспользуемся формулами:

$$l = v + A; \qquad \gamma = v' - v + A', \tag{6}$$

где A и A' постоянные величины, связанные с расположением орбит, v и v' истинные аномалии астероида и возмущающей планеты в невозмущенном движении.

Зависимость между истинной аномалией v и v' напишем в следующем виде:

$$v' = v + \psi + \varepsilon, \tag{7}$$

где малая величина ε и вспомогательный угол ψ определяются нижеследующими формулами:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= nf(v, e) - f(v', e'), \qquad f(v, e) = \int\left[\frac{(1-e^2)^{3/2}}{(1+e\cos v)^2} - 1\right] dv; \\ \psi &= M_0' - nM_0 + (n-1)v, \qquad n = \frac{\mu'}{\mu}. \end{aligned} \tag{8}$$

Через n обозначено отношение суточных движений планеты и астероида μ, μ' и через M_0 и M_0' средние аномалии планеты и астероида в начальный момент.

Возмущения ν, σ и ε полярных координат могут быть представлены в виде рядов, расположенных по степеням четырех малых величин α, e, e', j и по кратным дугам линейной зависимости от углов v и ψ. Таким образом, за независимую переменную мы принимаем истинную аномалию астероида в невозмущенном движении. Вспомогательный угол ψ, согласно формуле (8), является функцией истинной аномалии v. Для вычисления абсолютных возмущений необходимо прежде всего получить разложение возмущающих сил R, T и Z на основании формул (3), (4) и (5).

2. Общие формулы разложений возмущающих сил по степеням малых величин e, e', j и α и по аргументам четырех углов γ, l, v, v'. Вычисление абсолютных возмущений мы можем разбить на три части. В первой части мы получаем общие формулы разложения возмущающих сил по четырем аргументам γ, l, v, v'. Во второй части на основании формул (6) и (7) переходим к аргументам v и ψ и, наконец, в третьей части производим интегрирование на основании формул (2). В настоящей работе мы приводим результаты построения общих формул разложения возмущающих сил по четырем аргументам. Эти общие формулы могут быть написаны в следующем виде:

$$\begin{aligned} R &= \sum R(s, m, i, i') \cos(m\gamma + sl) \cos iv \cos i'v'; \\ T &= \sum T(s, m, i, i') \sin(m\gamma + sl) \cos iv \cos i'v'; \\ \cos ecj Z &= \sum Z(s, m, i, i') \sin(m\gamma + sl) \cos iv \cos i'v'. \end{aligned} \tag{9}$$

Коэффициенты $R(s, m, i, i')$, $T(s, m, i, i')$, $Z(s, m, i, i')$ в зависимости от четырех значков s, m, i, i' могут быть представлены в виде рядов по степеням малых величин e, e', α и j.

Ограничиваясь для краткости письма третьим порядком в разложении по степеням взаимной наклонности j, мы можем написать следующие формулы для указанных коэффициентов:

$$R(0, m, i, i') = R_0(m, i, i') - \tfrac{1}{2}\sin^2 j/_2 [R_2(m-1, i, i') + R_2(m+1, i, i') + R_2(1-m, i, i')].$$

В частности при $m = 0$ имеем:

$$R(0, 0, i, i') = R_0(0, i, i') - \tfrac{1}{2}\sin^2 j/_2 R_2(1, i, i').$$

Далее

$$\begin{aligned} R(2, m, i, i') &= \tfrac{1}{2}\sin^2 j/_2 [R_2(m-1, i, i') + R_2(1-m, i, i')]; \\ R(-2, m, i, i') &= \tfrac{1}{2}\sin^2 j/_2 R_2(m+1, i, i'); \end{aligned} \tag{10}$$

$$\begin{aligned} T(0, m, i, i') &= \overline{T}_0(m, i, i') - \tfrac{1}{2}\sin^2 j/_2 [\overline{T}_2(m-1, i, i') + T_2(m-1, i, i') + \\ &+ \overline{T}_2(m+1, i, i') - T_2(m+1, i, i') - \overline{T}_2(1-m, i, i') + T_2(1-m, i, i')]; \\ T(2, m, i, i') &= \tfrac{1}{2}\sin^2 j/_2 [\overline{T}_2(m-1, i, i') - T_2(m-1, i, i') - \\ &- \overline{T}_2(1-m, i, i') + T_2(1-m, i, i')]; \\ T(-2, m, i, i') &= \tfrac{1}{2}\sin^2 j/_2 [\overline{T}_2(m+1, i, i') + T_2(m+1, i, i')]; \end{aligned} \tag{11}$$

$$\begin{aligned} Z(1, m, i, i') &= \tfrac{1}{2}[Z_2(m-1, i, i') + Z_0(1-m, i, i')] - \\ &- \tfrac{1}{4}\sin^2 j/_2 [2Z_2(m, i, i') + 2Z_2(-m, i, i') + Z_2(m-2, i, i') + \\ &+ Z_2(2-m, i, i')]; \\ Z(-1, m, i, i') &= -\tfrac{1}{2} Z_2(m+1, i, i') + \tfrac{1}{4}\sin^2 j/_2 [2Z_2(m, i, i') + \\ &+ 2Z_2(-m, i, i') + Z_2(m+2, i, i')]; \\ Z(3, m, i, i') &= \tfrac{1}{4}\sin^2 j/_2 [Z_2(m-2, i, i') + Z_2(2-m, i, i')]; \\ Z(-3, m, i, i') &= -\tfrac{1}{4}\sin^2 j/_2 Z_2(m+2, i, i'). \end{aligned} \tag{12}$$

При написании формул для частных значений m на основании общих формул (10), (11) и (12) следует иметь в виду, что

$$R_2(\mu, i, i') = T_2(\mu, i, i') = \overline{T}_2(\mu, i, i') = Z_2(\mu, i, i') = \\ = Z_0(\mu, i, i') = 0 \qquad \text{при} \qquad \mu < 0 \tag{13}$$

и при $m = 0$ достаточно вычислять только функции при s положительном.

Для вычисления функций

$$R_{2n}(m, i, i'),\ T_{2n}(m, i, i'),\ \overline{T}_{2n}(m, i, i') \quad \text{и} \quad Z_{2n}(m, i, i')$$

имеем следующие формулы:

$$R_{2n}(m, i, i') = A(n) D\left(\frac{2n+1}{2}, n-1, m, i, i'\right) + \\ + B(n)\left[\frac{1}{2} D\left(\frac{2n+3}{2}, n, m+1, i, i'\right) + \frac{1}{2} D\left(\frac{2n+3}{2}, n, m-1, i, i'\right) - \right. \\ \left. - D\left(\frac{2n+3}{2}, n+1, m, i, i'\right)\right];$$

$$R_{2n}(0, i, i') = A(n)\left[D\left(\frac{2n+1}{2}, n-1, 0, i, i'\right) + \alpha^{n-1}\lambda(n-1, i, i')\right] + \\ + B(\ )\left[-\alpha^{n+1}\lambda(n+1, i, i') + \frac{1}{2} D\left(\frac{2n+3}{2}, n, 1, i, i'\right) - \right. \\ \left. - D\left(\frac{2n+3}{2}, n+1, 0, i, i'\right)\right]; \tag{14}$$

$$R_{2n}(1, i, i') = A(n) D\left(\frac{2n+1}{2}, n-1, 1, i, i'\right) + B(n)\left[\alpha^n \lambda(n, i, i') + \right. \\ + D\left(\frac{2n+3}{2}, n, 0, i, i'\right) + \frac{1}{2} D\left(\frac{2n+3}{2}, n, 2, i, i'\right) - \\ \left. - D\left(\frac{2n+3}{2}, n+1, 1, i, i'\right)\right];$$

$$T_{2n}(m, i, i') = A(n) D\left(\frac{2n+1}{2}, n-1, m, i, i'\right);$$

$$T_{2n}(0, i, i') = A(n)\left[D\left(\frac{2n+1}{2}, n-1, 0, i, i'\right) + \alpha^{n-1}\lambda(n-1, i, i')\right];$$

$$\overline{T}_{2n}(m, i, i') = B(n)\left[\frac{1}{2} D\left(\frac{2n+3}{2}, n, m-1, i, i'\right) - \right. \\ \left. - \frac{1}{2} D\left(\frac{2n+3}{2}, n, m+1, i, i'\right)\right]; \tag{15}$$

$$\overline{T}_{2n}(1, i, i') = B(n)\left[D\left(\frac{2n+3}{2}, n, 0, i, i'\right) - \frac{1}{2} D\left(\frac{2n+3}{2}, n, 2, i, i'\right) + \right. \\ \left. + \alpha^n \lambda(n, i, i')\right];$$

$$Z_{2n}(m, i, i') = B(n) D\left(\frac{2n+3}{2}, n, m, i, i'\right);$$

$$Z_{2n}(0, i, i') = B(n)\left[D\left(\frac{2n+3}{2}, n, 0, i, i'\right) + \alpha^n \lambda(n, i, i')\right], \tag{16}$$

где для краткости положено:

$$A(n)=\frac{3\cdot 5\cdot 7\ldots(2n-1)}{1\cdot 2\cdot 3\ldots(n-1)};\qquad B(n)=\frac{3\cdot 5\cdot 7\ldots(2n+1)}{1\cdot 2\cdot 3\ldots n}. \tag{17}$$

При вычислении по формулам (15), (16) и (17) при $n=0$ и при $n=1$ следует иметь в виду условие:

$$A(0)=0;\qquad A(1)=1;\qquad B(0)=1; \tag{18}$$

и

$$\lambda(0,\ i,\ i')=0. \tag{19}$$

Для вычисления функций $D(\mu,\ q,\ m,\ i,\ i')$ от пяти значков мы имеем следующую формулу:

$$\begin{aligned}{}^1/_2 D(\mu,\ q,\ m,\ i,\ i')&=C(\mu,\ m)\,\lambda(m+q,\ i,\ i')\,\alpha^{m+q}+\\ &+C(\mu,\ 1)\,C(\mu,\ m+1)\,\lambda(m+q+2,\ i,\ i')\,\alpha^{m+q+2}+\\ &+C(\mu,\ 2)\,C(\mu,\ m+2)\,\lambda(m+q+4,\ i,\ i')\,\alpha^{m+q+4}+\ldots,\end{aligned} \tag{20}$$

представляющую из себя полином, расположенный по возрастающим степеням малой величины α. В частном случае при $m=0$ будем иметь:

$$D(\mu,\ q,\ 0,\ i,\ i')=C^2(\mu,\ 1)\,\alpha^{2+q}\,\lambda(q+2,\ i,\ i')+C^2(\mu,\ 2)\,\alpha^{4+q}\,\lambda(q+4,\ i,\ i'). \tag{21}$$

Функции $C(\mu,\ k)$ вычисляются по формуле:

$$C(\mu,\ k)=\frac{\mu}{1}\cdot\frac{\mu+1}{2}\cdot\frac{\mu+2}{3}\cdots\frac{\mu+k-1}{k}. \tag{22}$$

Функции $\lambda(k+q,\ i,\ i')$ представляют из себя полиномы, расположенные по степеням эксцентриситетов e и e'. Для вычисления функций $\lambda(k+q,\ i,\ i')$ мы имеем следующую совокупность формул:

$$\begin{aligned}&\lambda(k+q,\ i,\ i')=4Ai'A_i;\qquad \lambda(k+q,\ i,\ 0)=2A_0'A_i;\\ &\lambda(k+q,\ 0,\ i')=2A_0Ai';\qquad \lambda(k+q,\ 0,\ 0)=A_0A_0';\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}A_i&=Q(k+q,\ i)\left(\frac{e}{2}\right)^i+(i+2)\,Q(k+q,\ i+2)\left(\frac{e}{2}\right)^{i+2}+\\ &+\frac{(i+4)(i+3)}{1\cdot 2}\,Q(k+q,\ i+4)\left(\frac{e}{2}\right)^{i+4}+\cdots;\end{aligned}$$

$$Q(k+q,\ i)=(-1)^i\frac{(k+q+3)(k+q+4)\ldots(k+q+i+2)}{1\cdot 2\ldots i};$$

$$\begin{aligned}A_{i'}'&=Q'(k+q,\ i')\left(\frac{e'}{2}\right)^{i'}+(i'+2)\,Q'(k+q,\ i'+2)\left(\frac{e'}{2}\right)^{i'+2}+\\ &+\frac{(i'+4)(i'+3)}{1\cdot 2}\,Q'(k+q,\ i'+4)\left(\frac{e'}{2}\right)^{i'+4}+\cdots;\end{aligned} \tag{23}$$

$$Q'(k+q,\ i')=\frac{(k+q+2)(k+q+1)\ldots(k+q+3-i')}{1\cdot 2\ldots i'}.$$

Ограничиваясь третьим порядком малых величин $e,\ e',\ j$, десятым порядком величины α и произведениями $e\alpha^6$, $e^2\alpha^3$ и $e^3\alpha$, будем иметь 62 члена разложения в силе R, 49 в силе T и 34 в Z при значках $m\leqslant 11$, $|s|\leqslant 3$, $i\leqslant 3$, $i'\leqslant 3$.

Для примера приведем только несколько членов разложения сил R, T и Z для некоторых комбинаций значков $s,\ m,\ i,\ i'$.

s	m	i	i'	$R(s, m, i, i')$	$T(s, m, i, i')$	s	m	i	i'	$Z(s, m, i, i')$
0	8	0	0	$\frac{6435}{2048}\alpha^7 + \frac{60775}{32768}\alpha^9$	$\frac{6435}{2048}\alpha^7 + \frac{12155}{8192}\alpha^9$	1	5	0	0	$\frac{315}{128}\alpha^4 + \frac{2079}{512}\alpha^6$
0	5	1	0	$-\frac{2205}{128}e\alpha^4 - \frac{14553}{1024}e\alpha^6$	$-\frac{2205}{128}e\alpha^4 - \frac{10395}{1024}e\alpha^6$	−1	2	1	0	$\frac{105}{8}e\alpha^3$
0	4	1	1	$-\frac{525}{8}ee'\alpha^3$	$-\frac{525}{8}ee'\alpha^3$	3	2	0	0	$^3/_2\,\alpha\sin^2 j/_2$
−2	1	0	0	$\frac{45}{8}\alpha^2\sin^2 j/_2$	$\frac{45}{8}\alpha^2\sin^2 j/_2$	1	0	1	1	$-18ee'\alpha$
2	0	1	0	$-12e\alpha\sin^2 j/_2$	$12e\alpha\sin^2 j/_2$	1	2	0	1	$\frac{9}{2}e'\alpha + \frac{225}{16}e'\alpha^3$

Общая теория, изложенная выше, позволяет производить вычисление коэффициентов разложения сил R, T и Z с любой степенью точности по отношению малых величин.

Астрономический институт.
Ленинград.

Поступило
26 I 1935.

ASTRONOMY

GENERAL FORMULAE FOR THE DEVELOPMENT OF PERTURBING FORCES IN THE CALCULATION OF ABSOLUTE PERTURBATIONS IN POLAR COORDINATES

By V. NUMEROV

Corresponding Member of the Academy

SUMMARY

The paper gives the general formulae (9) for the calculation of perturbing forces R, T, and Z by four arguments — the true anomalies and longitudes of the perturbed and perturbing planet: v, l, v', and $\gamma = e' - e$. Conforming to 4 arbitrary subscripts s, m, i, i' the formulae (10)—(23) are given for the calculation of coefficients $R(s, m, i, i')$, $T(s, m, i, i')$ and $Z(s, m, i, i')$ in the form of series by powers of small quantities: the excentricities of both planets — e and e', the mutual inclination of orbits j, and the ratio of parameters $\alpha = p/p'$. In conclusion we give as an example the values of coefficients by four subscripts with an accuracy to the third order of small quantities, assuming α^3 to be a quantity of the first order commensurable with the smallness of the quantities of eccentricities and the mutual inclination.

The main feature of this work is an attempt to give general formulae for the perturbing forces without resorting to the usual interpolation methods of the development of the perturbing forces into Fourrier series by two arguments. In the future one should revert to one independent variable v and perform the calculation of absolute perturbations ν, σ, z of polar coordinates by formulae (1)—(8) given in the first part of the work — which will form the contents of the next work.

Astronomical Institute.
Leningrad.

Received
26. I. 1935.

ФИЗИКА

Н. А. ШИШАКОВ

О СТРУКТУРЕ ПОВЕРХНОСТИ ОКИСЛЕННОГО ЖЕЛЕЗА

(*Представлено академиком С. И. Вавиловым 6 II 1935*)

Описанный мною совместно с Л. И. Татариновой (1) метод одновременной диффракции электронов для точных структурных измерений встретил критику со стороны Финча и Кворрела (2). Существенным в этой критике можно было бы считать лишь указание на то, что в нашем методе обе диффракционные картины имеют несовпадающие друг с другом центры. Нетрудно, однако, сообразить, что нахождение каждого из этих центров не представляет затруднений, если на фотопластинке получаются хотя бы для немногих кристаллических плоскостей полные полукольца. Именно так в огромном большинстве случаев в нашем методе и получается, в чем мы и видим одно из главных его преимуществ. Правда, приведенные нами в цитированных заметках клише диффракционных картин не содержат видимых полных полуколец, но ведь не по ним ведется измерение радиусов, а непосредственно по негативам, на которых вся картина всегда имеет несравненно более резкий характер.

Оставляя в стороне множество случаев, из которых мне удавалось убедиться в легкости точных измерений по вышеуказанному методу, я позволю себе привести здесь одну таблицу, которая, во-первых, может лишний раз характеризовать достоинства этого метода и, во-вторых, может оказаться небесполезной также и в другом отношении. В статье П. Д. Данкова (3) приведены результаты его исследований поверхности железа методом электронной диффракции, причем расчет той картины, которая получается окислением поверхности железа путем нагревания до 600° С, приводит его к заключению о наличии кубической решетки Fe_3O_4 с постоянной $a = 8.38$ Å. Достойно внимания, что Данков пользовался томсоновским методом плоского шлифа и напряжение измерял шарами. Полученные мною по методу двойных выпуклых объектов электронограммы окисленного при 500—700° С железа дают совершенно согласный между собою результат, но сильно отличающийся от результатов, полученных Данковым. Для сравнения с моими и его результатами я привожу заимствованные из работы Гаррингтона (4) рентгенографические данные. Полученные мною 28 линий укладываются в кубическую решетку с параметром $a = 8.37$ только с ошибкой до 3—4%. При этом некоторые характерные линии как, например, (400), (333) и (511) отсутствуют, а для большинства наблюденных интенсивностей отражения с теорией получается достаточно красноречивое разногласие. К кубической решетке FeO ($a = 4.29$) не подходит почти ни одна линия. Точно также не удается обнаружить на электронограмме ни одной характерной линии и ромбической решетки гидроокиси γ-FeOOH, что впрочем вполне естественно, так как эта гидроокись высокой температуры не выдерживает. Совершенно естественно остается ожидать не только преобладания, но единственного наличия ромбоэдрической решетки окиси железа α-Fe_2O_3. Как видно из таблицы, полученные мною линии укладываются в эту ромбоэдрическую решетку достаточно хорошо.

К этой таблице можно добавить следующее. Все величины d, приведенные у Гаррингтона, мною проверены, причем было принято $a = 5.406$ и $\alpha = 55° 17'$. Вместо приведенных у Гаррингтона расстояний $d = 2.59$

Электронограмма № 222 — Electronogram № 222
Длина волны $\gamma = 69.81 \cdot 10^{11}$ см; измерена по NaCl; ошибка ± 0.3 %
Расстояния d между кристаллическими плоскостями ромбоэдрической решетки α-Fe_2O_3

E. A. Harrington			Н. А. Шишаков		П. Д. Данков	
d	Интенсивность	Индексы	d	Интенсивность	d	Индексы куб. решетки Fe_3O_4
3.673	5	101	—	Центральное пятно		
2.691	10	112	2.696	Интенсивная	2.76	(003) ?
2.511*	9	101	2.510	Средняя	2.45	(222)
2.202	5	102	2.208	„	2.10	(004)
1.835	7	101 (2)	1.831	„	1.84	(124) ?
1.685	8	123	1.681	„		
1.595	4	233	1.591	Слабая	1.57	(025) ?
1.480	7	103	1.497	Очень интенсивная широкая	1.38	(006) ?
1.445	7	112				
1.345	1	112 (2)	—	Не заметна		
1.304	3	234	1.301	Слабая		
1.253	2	101 (2)	1.248	„		
1.224	1	114	1.195	Слабая широкая		
1.184	1	134				
1.157	1	122	—	Не заметна		
1.138	1	231	1.141	Слабая		
1.098	1	102 (2)	1.097	„		
1.052	1	235	1.051	Слабая широкая	1.05	(008) ?
0.984	1	125	0.990	Слабая		
0.953	2	115	0.954	Средняя		
0.904	2	145	0.906	Слабая		
0.876	1	105	0.876	„		
0.843	1	123 (2)	0.839	Средняя		
0.804	1	126	0.799	Слабая широкая		
0.777	1	116				
0.760	1	105	0.762	Слабая		
0.732	1	237	0.729	Очень слабая широкая		
0.723	1	247				
0.703	0.5	203 (2)	0.701	Средняя		
0.672	0.5	112 (4)	0.666	Очень слабая		
0.649	0.5	338	0.651	„ „		
0.633	0.25	307	0.634	Слабая		
0.610	0.25	167	0.613	Очень слабая		
0.586*	0.25	128	0.588	„ „		
0.577	0.25	122 (4)	0.560	Очень слабая широкая		
0.566	0.25	118				

и 0.597 в этой таблице поставлены правильные величины (отмечены звездочкой). Наблюденные мною интенсивности качественно очень хорошо совпадают с интенсивностями рентгеновских линий. Имеющиеся на моих электронограммах пять широких линий, как видно из сравнения с рентгеновскими данными, просто являются двойными линиями, которые не удалось разделить из-за слишком широкой диафрагмы (0.25 мм). Индексы в последнем столбце, отмеченные знаками вопроса, невозможны. Таким образом приходится считать более вероятным, что при указанном сильном нагревании получается не кубическая окись Fe_3O_4, а ромбоэдрическая Fe_2O_3.

Само собой разумеется, что в слое железной окалины могут содержаться и другие окислы (именно Fe_3O_4, FeO), что и было показано рентгенографически Бозорсом [5], но они образуют лишь переходные слои к чистому железу. Толщина самого верхнего слоя Fe_2O_3 по Бозорсу составляет примерно $2 \cdot 10^{-5}$ см, так что ожидать сохранения диффракционной картины от внутренних слоев при прохождении электронов через такую большую толщину было бы вряд ли возможно.

Институт цементов.
Ленинград.

Поступило
6 II 1935.

PHYSICS

ON THE STRUCTURE OF THE SURFACE OF OXIDIZED IRON

By N. ŠIŠAKOV (SHISHACOW)

(Communicated by S. Wawilow, Member of the Academy, 6. II. 1935)

SUMMARY

The only essential point in Finch and Quarrel's criticism of the method of simultaneous electron diffraction from double specimen, which was proposed by Tatarinowa and myself, is that the rings do not meet at the common boundary and have different centres. It will be seen, however, that one might find both centres very easily if the electron diagramm, were it but partly, contained full semicircles. In great majority of our diagrams this is the case, so that, when radii are measured from negatives, this method permits very accurate determination. As an example might serve my electronogram № 222 obtained with double specimen NaCl and iron oxidized at 600° C. This electronogram, from which I have computed the corresponding spacings for the above table, may be of interest also from another point of view. As has been stated by Dankov, the surface layer of iron oxidized at 600° C consists of cubic oxide Fe_3O_4. Of course, this improbable conclusion was due mainly to poor electronogram, where it was impossible to find the centre of the rings with sufficient accuracy, and to inexact measuring of high voltage by spheres. Instead of seven lines, which Dankov gives in his paper, my diagrams contain at least 28 lines, which give spacings in very close agreement with Harrington's measurement. I think, therefore, that double specimen method, in spite of Finch and Quarrel's criticism, will be also sufficiently accurate in many other cases.

Cement Institute.
Leningrad.

Received
6. II. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] N. A. Shishacow and L. I. Tatarinowa. Nature, **133**, 686, 1934. — Н. А. Шишаков и Л. И. Татаринова. ДАН, II, 164, 1934. N. Šišakov and L. Tatarinova. C. R. Acad. Sci. URSS, II, 167, 1934. [2] G. I. Finch and A. G. Quarrel., Nature. **133**, 758, 1934. [3] П. Д. Данков. ДАН, II, 556, 1934. P. Dankov. C. R. Acad. Sci. URSS, II, 559, 1934. [4] E. A. Harrington. Amer. Journ. Sci., **13**, 467, 1927. [5] M. Bozorth. Journ. Am. Chem. Soc., **49**, 969, 1927.

ФИЗИКА

Н. А. ШИШАКОВ

МЕТОД ПОРОШКА В ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ

(*Представлено академиком С. И. Вавиловым 6 II 1935*)

Применение метода проходящих электронов к изучению структуры твердых тел по сих пор ограничивалось лишь тонкими пленками металлов, которые для этого путем распыления в вакууме осаждаются на какую-либо тонкую подкладку, а также тонкими пленками химических соединений, которые могут на такую же подкладку наноситься путем высыхания капли соответствующего раствора. В случае „отраженных" электронов в качестве объектов исследования брались, помимо поверхностных слоев самих твердых тел, тончайшие аггрегаты, получаемые либо указанным выше образом, либо напылением на какую-нибудь поверхность получающихся при сжигании металлов на воздухе окисей, путем сублимации и т. п.

Однако, в некоторых случаях могло бы представлять интерес исследование не только поверхностных, но и объемных структур различного рода химических соединений, в особенности минералов. В этом отношении электронографическому методу иногда можно было бы оказать предпочтение перед рентгенографией, чему, к несчастью, препятствует ничтожная проникающая способность электронов и связанная с этим необходимость употребления объектов с исключительно малой величиной зерна. Метод приготовления мелкокристаллических аггрегатов, широко применяемый при рентгеновских исследованиях, для случая электронов, повидимому, совсем не подходит, и поэтому я старался обойти эти затруднения следующим образом.

Подлежащий исследованию минерал растирается в мелкий порошок обычным образом. Просеивание даже через самые мелкие сита дает все еще слишком крупные частицы, причем во время просеивания наиболее ценные по своей величине частицы продолжительное время пребывают во взвешенном состоянии в воздухе. Поэтому казалось более целесообразным извлекать из порошка не то, что проходит через сито, но только взвешенные частицы. При этом самое просеивание становится не только излишним, но и вредным. Для отмучивания частиц различных размеров можно было бы поступать по методу Гонелля [1]. В его воздушном сепараторе через кучку порошка с различной величиной зерна пропускается слабая струя воздуха таким образом, чтобы до верхней части трубы, через которую далее движется широкая струя воздуха, доходили лишь частицы желаемого размера; при этом более крупные частицы, скорость падения которых больше скорости струи воздуха, будут стремиться вернуться назад. К сожалению, размеры имеющегося в Институте цементов сепаратора Гонелля таковы, что разделение частиц менее 5—10 μ связано

с большими затруднениями. Поэтому свои первые опыты с получением тонких порошков я вынужден был проводить на иной, несколько примитивной аппаратуре. Слабая струя воздуха продувается через глубокую кучку порошка и далее через широкую трубу высотой около 1 м всего лишь 1—2 мин., до появления первых признаков дыма в верхней части трубы. После прекращения этого продувания приходится минут 20—30 выжидать, когда внизу осядут сколько-нибудь крупные частицы, и только вслед за этим в нижней части трубы можно помещать подходящую для приема порошка подкладку. Так как на основании закона Стокса скорость падения частиц пропорциональна квадрату радиуса частиц, то для выделения таким методом частиц оптимально малых размеров должно было бы требоваться значительное время. При этом для получения достаточно толстого слоя такую процедуру пришлось бы производить может быть много раз. Мне довелось пока работать лишь с частицами, линейные размеры которых были порядка 0.1—1.0 μ. Естественно поэтому, что нельзя было рассчитывать на такие резкие электронограммы, какие получаются, например, в случае тонких пленок металлов или полученных из капли воды кристаллов. Но все же применимость этого метода, по крайней мере к некоторым случаям, уже на основании немногих предварительных опытов, сделалась несомненной.

Для работы с „отражением" электронов я пользовался разработанным мною совместно с Татариновой (2) методом двойных объектов, где в качестве обоих подкладок берутся слегка выпуклые металлические пластинки. При такой работе полученная путем отмучивания пыль, оказывается, дает не только вуаль, но и более или менее заметные, большей частью очень тонкие полукруги. Правда, из-за чересчур большой вуали точное нахождение центров полукругов, а значит и точное измерение радиусов, что необходимо для точных расчетов, было несколько затруднительным. Поэтому были сделаны попытки работать также и с проходящими электронами. В качестве подкладки я брал целлулоидные пленки, которые из-за простоты их изготовления пришлось предпочесть слюдяным листочкам, имеющим, впрочем, другие ценные качества. Естественно, что работа по методу проходящих электронов дает в результате значительно меньшую вуаль, чем при отражении, но диффракционная картина от порошка иногда сильно маскируется теми тремя широкими ореолами, которые неизбежно получаются в результате диффракции электронов от самого целлулоида. Оказывается, однако, что и это обстоятельство при известных условиях может быть устранено. В этом отношении существенно, чтобы катодный луч попал сначала на целлулоид и лишь потом проходил через слой находящегося с другой стороны целлулоида порошка. Но особенно важную роль играет толщина слоя порошка. При слишком малой толщине преобладающей получается картина от аморфного целлулоида. При слишком большой толщине эта аморфная картина делается незаметной, но вместе с тем увеличивается и общая вуаль из-за слишком большого количества потерявших начальную скорость электронов. Оказывается, однако, что можно подобрать такую толщину слоя порошка, что целлулоидные ореолы делаются совершенно незаметными даже на фоне сравнительно слабой вуали и вместе с этим на фотографической пластинке получаются прекрасные кольца. Именно такая картина несколько раз получалась мною, например, при работе с диатомитом, который находит применение на цементных заводах в качестве активной добавки к цементам. Достаточно хорошие картины удавалось мне получать с песка, причем здесь удается разобрать по крайней мере 7—8 линий кварца.

Из других объектов удалось испытать пока только хлористый натрий и некоторые цементы. В этих случаях линии получились менее отчетливыми, главной виной чему является, повидимому, трудность размельчения хлористого натрия, гигроскопичность его и цементов и присутствие в цементах значительного количества аморфной фазы.

Работа по методу порошка была мною предпринята только недавно, но все же эти первые опыты дают надежду, что по крайней мере в некоторых случаях применение этого метода может оказаться не бесплодным.

Институт цементов.
Ленинград.

Поступило
6 II 1935.

PHYSICS

POWDER METHOD IN ELECTRONOGRAPHY

By N. ŠIŠAKOV (SHISHACOW)

(*Communicated by S. Wawilow, Member of the Academy, 6. II. 1935*)

SUMMARY

The application of electron diffraction method to the structure analysis might be much extended by employing this method in the case of those powder aggregates which are used in *X*-ray Debye-Scherrer method. The main thing required of such powders would be that they consist of very minute particles. For that reason, I have attempted to select such minute particles by means of sedimentation in an air-tube (1). A mineral or some other chemical compound ground in a little mortar contains particles of a great variety of sizes. The coarse particles of such powder fall very quickly in the sedimentation tube. If we wait, in general, for about twenty minutes after blowing the air through the heap of the powder and further through the sedimentation tube of about 1 m long, then all particles of over 0.1—1.0 μ in size are precipitated to the bottom of the tube, the remaining being still suspended in the air. We can collect them on a suitable holder and then expose them to cathode beam. I have used thin celluloid films as a holder, for transmission method, and two convex metallic surfaces one of which served as a collector for a given powder and the other for some known substance, as sodium chloride, for reflection method (2). In both these cases I have succeeded in obtaining sometimes excellent Debye-Scherrer lines, so that this powder method seems to be very useful for many purposes, especially when the *X*-ray method does not give results of sufficient accuracy.

Cement Institute.
Leningrad.

Received
6. II. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1 Goncll. Tonindustrie-Ztg., No 13, S. 247, 1929. N. A. Shishacow and L. I. Tatarinowa. Nature, 123, 685, 1934. — Н. А. Шишаков и Л. И. Татаринова. ДАН, II, 164, 1934. N. Šišakov and L. Tatarinova. C. R. Acad. Sci. URSS, II, 167, 1934.

ФИЗИКА

Д. Д. ИВАНЕНКО

ЭЛЕКТРОДИНАМИКА И ТЕОРИЯ ДЫРОК ДИРАКА

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 16 II 1935)

Допустим, что эксперимент обнаружит когда-либо рассеяние света светом (р. с. с.), спрашивается каким образом мы сможем видоизменить нашу обычную теорию, чтобы учесть этот возможный факт? В самом деле, линейные уравнения электродинамики Максвелла удовлетворяют принципу суперпозиции и не могут дать р. с. с. Сумма волн всегда останется решением уравнений, т. е. волны не будут модифицированы после встречи. Для объяснения р. с. с. необходимо, очевидно, построить некоторую теорию, опирающуюся на нелинейные уравнения, не удовлетворяющие принципу суперпозиции. Сумма волн не будет уже решением уравнений, которым вообще будут удовлетворять новые, отличные от прежних волны, т. е. два световых потока смогут рассеяться друг от друга. На языке фотонов мы можем сказать, что два фотона столкнувшись дадут новые фотоны, рассеявшись друг от друга. Возможность рождения или уничтожения фотонов связана с наличием неоднородности в уравнениях Максвелла в виде членов четырехмерного тока и плотности. Этот последний четырехвектор обусловлен наличием зарядов. Для того, чтобы рождение или уничтожение фотонов могло быть вызвано самими же фотонами, мы должны, грубо говоря, иметь „неоднородность", вызванную самими же фотонами, т. е. нелинейными членами в правых частях уравнений Максвелла. Очевидно, можно построить большое число нелинейных электродинамик. Простейшей, однако, является следующая: будем считать нелинейные члены справа обусловленными наличием некоторой диэлектрической постоянной, являющейся функцией поля. Самым простым будет предположение, что диэлектрическая постоянная есть функция инвариантов поля; из соображений размерности мы должны тогда ввести новую постоянную и приходим таким образом к нелинейной электродинамике Борна ([1]).

Однако, р. с. с. может быть объяснено и совершенно иным путем. Действительно, два фотона с энергией больше собственной энергии электрона каждый, могут вызвать появление пары: электрона и позитрона, согласно теории дырок Дирака. Электрон и позитрон, в свою очередь уничтожившись, могут дать или два фотона нового направления или четыре, шесть и т. д. фотонов. Промежуточные переходы с рождением и уничтожением пары могут, как известно, и не осуществляться реально (итти с нарушением закона сохранения энергии), а рассматриваться лишь как виртуальные переходы. Таким образом, возможность подобных процессов не зависит от энергии фотонов и должна иметь место при любых частотах, и мы получаем после этого наглядного рассуждения следствие, что теория дырок Дирака ведет к рассеянию света светом ([2]). Итак, теория Дирака в известном смысле эквивалентна некоторой нелинейной электродинамике. Положение вещей с формальной стороны здесь такое же как и при анализе рассеяния света по уравнению Дирака. Как известно, член с квадратом потенциала в релятивистском уравнении 2-го порядка приводил как раз к классическому томсоновскому рассеянию. Отсутствие квадратичного члена в уравнении Дирака компенсируется двойными переходами указанного типа, которые при наличии члена линейного в потенциале ведут к той же формуле Томсона ([3]).

Для статического случая эквивалентным физическим следствием будет, с одной стороны, поляризация вакуума по теории Дирака и наличие у пустоты диэлектрической постоянной по нелинейной электродинамике (например, по теории Борна).

Известная эквивалентность теории Дирака с какой-то электродинамикой может показаться странной. Однако, как особенно ясно показали Паули и Вайскопф, теория Дирака не есть теория одного тела (4). Мы можем обобщить это утверждение так: релятивистская квантовая механика одного тела вообще невозможна, ибо начиная с расстояний $\frac{h}{mc}$ или энергий mc^2 начинается появление пар и трактовка одного изолированного тела недопустима. Мы приходим, таким образом, к своеобразному парадоксу: в то время как в неквантовой области существует лишь релятивистская теория одного тела, в квантовой области возможна лишь релятивистская теория многих тел. Последняя же теория, приближением к которой является теория дырок Дирака, эквивалентна электродинамике.

Отметим еще, что по теории Дирака должно также иметь место рассеяние обычных материальных частиц частицами, которое будет эквивалентно некоторому нелинейному их описанию.

Вопрос о выборе электродинамики, согласованной в указанном смысле с теорией Дирака, конечно очень труден, тем более, что не совсем ясен соответствующий переход от квантовой теории к классической. Что касается специально сравнения с теорией Борна, то здесь мы укажем, что уравнение Дирака в самом деле содержит уже кроме постоянной, характеризующей кванты (h/mc или e^2/hc или h), еще вторую постоянную (эквивалентную постоянной теории Борна). В самом деле уравнение Дирака можно написать в виде

$$\left\{1+\sum_{k=1}^{4}\frac{\partial}{\partial x_k/x_0}+\frac{i\varphi_k}{\varphi_0}\right\}\psi=0,$$

где

$$x_0=\frac{h}{2\pi mc}$$

и φ_0 есть „максимальный“ потенциал.

Соответствующее этому потенциалу максимальное поле введено Борном. Относительно более подробного анализа теории Дирака и Борна мы отсылаем к дальнейшим работам (5).

Физико-технический институт.
Ленинград.

Поступило
16 II 1935.

PHYSICS

ELECTRODYNAMICS AND DIRAC'S THEORY OF HOLES

By D. IWANENKO

(*Communicated by S. Wawilow, Member of the Academy, 16. II. 1935*)

SUMMARY

It is pointed out that the effect of the scattering of light by light (if observed) might be explained either by resorting to non-linear electrodynamics or by means of the double transitions of Dirac's theory of holes. The same holds also for the polarization of the vacuum. Hence, Dirac's theory

is equivalent, as far as this effect is concerned, to non-linear electrodynamics. Indeed, new waves can arise under the influence of the right-hand side inhomogeneous terms in Maxwell's equations, but if this inhomogeneity must arise not from charged bodies, but from electromagnetic field itself, it must be equivalent to some non-linearity. On the other hand, any two photons can (really or virtually) call forth the birth and subsequent annihilation of a pair, resulting in the appearance of new photons in an unlimited even number. The simplest classical non-linear electrodynamics is the recent theory of Born. It seems significant that Dirac's equation contains, besides a quantum constant, a second constant (a maximum potential) equivalent to the constant maximum field of Born's theory. A certain equivalence of Dirac's theory to electrodynamics will be perhaps not so strange, if we make to ourselves clear that no relativistic quantum theory of a single body is possible.

Physico-Technical Institute.
Leningrad.

Recevied
16. II. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] M. Born. Proc. Roy. Soc., **143**, 410, 1933. [2] W. Heisenberg. ZS. f. Phys., **90**, 209, 1934. [3] Замечание Waller'a цитируется Dirac'ом, Proc. Roy Soc., **126**, 360, 1930. [4] W. Pauli und V. Weisskopf Acta Physica Helvetica, 1934. [5] К. Никольский. ДАН, 1935, т. I, стр. 210.

ФИЗИКА

Н. ДОБРОТИН, И. ФРАНК и П. ЧЕРЕНКОВ

НАБЛЮДЕНИЕ КОСМИЧЕСКИХ ЛУЧЕЙ С КАМЕРОЙ ВИЛЬСОНА НА ЭЛЬБРУСЕ

(*Представлено академиком С. И. Вавиловым 25 XII 1934*)

С помощью камеры Вильсона в августе 1934 г. на склонах Эльбруса (Кавказ) были произведены наблюдения космических лучей (Эльбрусская комплексная экспедиция Академии Наук СССР).

Применялась камера типа Шимизу [1] диаметром 5.5 см с парами спирта. Такая камера для целей экспедиции удобна в том отношении, что позволяет в короткий срок получить большой экспериментальный материал. Кроме того, изменением периода расширения можно легко приспособить режим камеры к довольно широкому интервалу температур. Опыт показал, что применение камеры такого типа в экспедиционных условиях вполне возможно.

Наблюдения производились в следующих пунктах: 1) Терскол (2100 м над у. м., долина горной речки Терскол); 2) Кругозор (3200 м, травянистая площадка у конца морены); 3) Малый Азау (3500 м, ледник); 4) Приют „Девяти" (4200 м, фирновое поле).

Фотографический материал (около 500 снимков) оказался недостаточным для статистической обработки, так как из-за слишком малого размера изображения на более слабых снимках нельзя было с уверенностью различить короткие следы частиц.

Визуальные наблюдения производились по очереди тремя наблюдателями с зарисовкой появляющихся следов частиц. Результаты всех наблюдателей оказались совпадающими. Режим камеры периодически контролировался. Для этой цели на определенном расстоянии от камеры помещался препарат радия (0.018 мг) и производился подсчет появляю-

щихся в этом случае частиц. Оказалось, что режим камеры во всех случаях оставался приблизительно постоянным.

При работе плоскость камеры была горизонтальной. Так как наблюдения производились без магнитного поля, то подсчитывались все появлявшиеся в камере частицы.

Результаты наблюдения даны в таблице:

Пункт наблюдения Beobachtungspunkt	1 Высота над ур. м. (в метрах) Höhe über dem Meeresspiegel	2 Число расширений камеры Вильсона Zahl der Ausdehnungen der Wilson-Kammer	3 Общее число частиц Gesamte Zahl der Teilchen	4 Число частиц на 10 расширений Zahl der Teilchen auf je 10 Ausdehnungen	5 Число космических частиц на 10 расширений Zahl der kosmischen Teilchen auf je 10 Ausdehnungen	6 Общее число тяжелых частиц Gesamte Zahl der schweren Teilchen	7 Общее число ливней Gesamte Zahl der „Schauer“	8 Число ливней на 10 расширений Zahl der Schauer auf je 10 Ausdehnungen
Гроскол . . . . . Grskol	2100	1175	407	3.46	1.1	6	—	—
Кругозор . . . . Kugosor	3200	725	281	3.88	1.5	2	8	0.11
Малый Азау . . . Malyi Asau	3500	1250	445	3.56	1.65	0	16.5	0.13
„Приют девяти“ . Prijut Dewjati	4200	650	254	3.91	2.00	1	9.5	0.15

Наблюдавшиеся следы вызывались, кроме космических лучей, также радиоактивностью почвы и материала самой камеры. Уменьшение числа частиц при переходе от Кругозора на Малый Азау объясняется экранированием льдом радиоактивности горных пород. Если сопоставить полученные цифры с интенсивностью космических лучей, известной на этих высотах по наблюдениям со счетчиками и ионизационной камерой, то можно вычислить относительное число космических частиц. Результаты такого подсчета представлены в графе 5.

При наблюдениях было зарегистрировано небольшое число тяжелых частиц. Как видно из таблицы (графа 6) число их при переходе на лед уменьшилось, несмотря на большую высоту. Эти результаты противоречат наблюдениям Ридера и Гесса [2] и не дают оснований полагать, что эти частицы связаны с космическими лучами.

В некоторых расширениях наблюдалось появление двух, трех и более легких частиц. Появление таких групп частиц объясняется двумя причинами: случайными совпадениями и „ливнями“, вызываемыми космическими лучами. Число N_n случайных совпадений n частиц может быть вычислено с помощью формулы:

$$N_n = \frac{S^n}{n!\, P^{n-1}}\, e^{-S},$$

где S есть общее число наблюдавшихся частиц, а P общее число расширений.

В условиях наших наблюдений число групп по 3 и более частиц на высоте 2100 м существенно не превышало числа статистических совпадений. Для остальных, более высоких пунктов, наблюдавшееся число таких групп в $2^1/_2$ — 3 раза превышало статистическое. Число групп (за вычетом статистических) из 3 и более частиц приводится в 7-й графе таблицы.

Сопоставляя эти цифры с ходом интенсивности космических лучей с высотой, получаем, что изменение числа „ливней" в интервале высот от 3200 до 4200 м в общем следует изменению интенсивности космических лучей.

Результаты, полученные в Терсколе, делают вероятным предположение, что на меньших высотах относительное число „ливней" уменьшается. Если предположить, что „ливни" создаются более поглощаемой компонентой космических лучей [см. напр., Бэте и Комптон ([3])], то относительное число ливней, возникающих в атмосфере, будет возрастать с высотой до тех пор, пока эта компонента или вторичное изучение, вызываемое ею, не станут преобладающими.*

С этой точки зрения подобный ход для относительного числа „ливней" представляется естественным.

Росси ([4]) и Джонсон ([5]) в противоположность Гильберту ([6]) нашли увеличение относительного числа ливней с высотой.

Известно, что число ливней, выбиваемых космическими лучами из свинцовой пластины, сильно зависит от ее толщины ([7, 8, 9]). Кроме того число ливней, регистрируемых прибором, зависит от геометрических условий опыта.

Если принять во внимание указания на то, что толщина свинца, для которой число ливней является максимальным, зависит от высоты места наблюдения ([6]), то сравнение числа ливней, наблюдавшихся различными авторами, представляется затруднительным.

Физический институт им. П. Н. Лебедева.
Академия Наук СССР.
Москва.

Поступило
25 XII 1934.

PHYSIK

BEOBACHTUNG DER KOSMISCHEN STRAHLEN MIT DER WILSON-KAMMER AUF DEM ELBRUS

Von N. DOBROTIN, I. FRANK und P. ČERENKOV

(*Vorgelegt von S. Wawilow, Mitglied der Akademie, d. 25. XII. 1934*)

Mit Hilfe der Wilson-Kammer wurden im August 1934 an den Abhängen des Elbrus (Kaukasus) Beobachtungen der kosmischen Strahlen angestellt (Elbrus-Expedition der Akademie der Wissenschaften der UdSSR).

Es wurde eine Kammer vom Shimizu-Typus ([1]) von einem Durchmesser von 5.5 cm mit Spiritusdämpfen benutzt. Eine derartige Kammer ist für Expeditionszwecke sehr bequem, insofern sie die Ansammlung eines grossen experimentellen Materials in kurzer Frist möglich macht. Ausser-

* Росси ([4]) показал, что на уровне моря интенсивность многих вторичных лучей равна половине интенсивности жесткой радиации, а уже на высоте 2300 м их интенсивности становятся равными.

dem kann man das Regime der Kammer durch Veränderung der Ausdehnungsperiode einem ziemlich grossen Temperaturintervall anpassen. Die Erfahrung hat erwiesen, dass die Verwendung einer derartigen Kammer unter Expeditionsbedingungen durchaus möglich ist.

Die Beobachtungen wurden in folgenden Punkten angestellt: 1, Terskol, 2100 m über dem Meeresspiegel, das Tal des Flusses Terskol; 2, Krugosor — 3200 m, ein Grasplatz am Ende den Moräne; 3, Malyi Asau, 3500 m, Gletscher; 4, Prijut Dewjati, 4200 m, Firnfeld.

Das photographische Material (ungefähr 500 Aufnahmen) erwies sich als ungenügend für eine statistische Bearbeitung, denn infolge zu kleiner Dimensionen der Abbildungen auf den schwächeren Aufnahmen konnte mann die kurzen Spuren der Teilchen nicht mit Bestimmtheit unterscheiden.

Die visuellen Beobachtungen wurden abwechselnd von 3 Beobachtern durchgeführt. Die Resultate aller Beobachter erwiesen sich als übereinstimmend. Das Regime der Kammer wurde periodisch kontrolliert. Zu diesem Zweck wurde in einer bestimmten Entfernung von der Kammer ein Radiumpräparat (0.018 mg) aufgestellt und eine Zählung der in diesem Falle erscheinenden Teilchen vorgenommen. Es erwies sich, dass das Regime der Kammer in allen Fällen ungefähr konstant blieb.

Bei der Arbeit befand sich die Kammerfläche in wagerechter Lage. Da die Beobachtungen ohne magnetisches Feld angestellt wurden, wurden alle in der Kammer erscheinenden Teilchen gezählt.

Die Resultate der Beobachtungen werden in Tabelle veranschaulicht (S. 467).

Die beobachteten Spuren wurden nicht nur von kosmischen Strahlen, sondern auch von der Radioaktivität des Bodens und vom Material der Kammer erzeugt. Die Abnahme der Zahl der Teilchen beim Übergang vom Terskol zum Malyi Asau wird durch die durch das Eis verursachte Ekranierung der Radioaktivität der Gesteine erklärt. Wenn man die erhaltenen Zahlen mit der Intensität der kosmischen Strahlen zusammenstellt, die für diese Höhenlagen nach den Beobachtungen mit Zählern und Ionisationskammer bekannt ist, kann man die verhältnismässige Zahl der kosmischen Teilchen berechnen. Die Resultate dieser Berechnung sind in der Rubrik 5 verzeichnet.

Bei den Beobachtungen wurde eine unbedeutende Anzahl von schweren Teilchen registriert. Wie aus der Tabelle (Spalte 6) ersichtlich, hat sich ihre Zahl beim Übergang auf das Eis trotz der grösseren Höhe verringert. Diese Resultate widersprechen den Beobachtungen von Rieder und Hess und geben keinen Grund zur Annahme, dass diese Teilchen mit kosmischen Strahlen in Verbindung stehen.

Bei einigen Ausdehnungen wurde das Auftreten von 2.3 und mehr leichten Teilchen beobachtet. Das Auftreten dieser Gruppen von Teilchen wird durch zwei Ursachen hervorgerufen: durch zufällige Zusammenfälle und durch sogenannte „Schauer", die von den kosmischen Strahlen hervorgerufen werden. Die Zahl N der zufälligen Zusammenfälle von n Teilchen kann mit Hilfe folgender Formel berechnet werden:

$$N_n = \frac{S^n}{n!\, P^{n-1}}\, e^{\frac{S}{P}},$$

wo S die allgemeine Zahl der beobachteten Teilchen und P die allgemeine Zahl der Ausdehnungen bedeutet. Bei unseren Beobachtungen war die

Zahl der Gruppen von 3 und mehr Teilchen auf einer Höhe von 2100 m nicht wesentlich grösser als die Zahl der statistischen Zusammenfälle. Auf den anderen, höher gelegenen Punkten war die beobachtete Zahl solcher Gruppen $2\,^1/_2$—3 mal grösser als die der statistischen. Die Zahl der Gruppen von 3 und mehr Teilchen wird (nach Abzug der statistischen) in der Kolonne 7 der Tabelle angeführt.

Wenn man diese Zahlen mit dem Anwachsen der Intensität der kosmischen Strahlen mit der Höhe vergleicht, kommt man zur Schlussfolgerung, dass die Änderung der Zahl der „Schauer" im Intervall der Höhen von 3200 bis 4200 m im allgemeinen der Änderung der Intensität der kosmischen Strahlen folgt. Die in Terskol erzielten Resultate machen es wahrscheinlich, dass auf geringeren Höhen die relative Zahl der „Schauer" abnimmt. Nimmt man an, dass die „Schauer" durch eine stärker absorbierte Komponente der kosmischen Strahlen hervorgerufen werden (siehe z. B. Bethe und Compton) [8], so wird die relative Zahl der „Schauer", die in der Atmosphäre entstehen mit der Höhe zunehmen und zwar so lange bis diese Komponente oder die von ihr hervorgerufene zweite Strahlung das Übergewicht erlangen.*

Von diesen Standpunkt aus erscheint eine derartige Änderung der relativen Zahl der „Schauer" ganz natürlich.

Rossi [4] und Jonson [5] haben im Gegensatz zu Gilbert [6] die Zunahme der relativen Zahl der „Schauer" mit der Höhe festgestellt.

Es ist bekannt, dass die Zahl der von kosmischen Strahlen aus einer Bleiplatte herausgeschlagenen „Schauer" stark von der Dicke der Platte abhängig ist [7, 8, 9]. Ausserdem hängt die Zahl der „Schauer", die von der Vorrichtung registriert werden, von den geometrischen Bedingungen des Versuches ab. Wenn man berüksichtigt, dass die Dicke des Bleis für die Zahl der „Schauer" ihr Maximum erreicht, von der Höhenlage des Beobachtungspunktes abhängt, so erscheint der Vergleich der von verschiedenen Autoren beobachteten Zahlen der „Schauer" schwierig.

Lebedewsches physikalisches Institut.
Akademie der Wissenschaften
der UdSSR. Moskau.

Eingegangen
d. 25. XII. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТРЕАТУРА — LITERATUR

[1] T. Shimizu. Proc. Roy. Soc. A, **99**, 425, 1921. [2] F. Rieder and V. Hess. Nature, **134**, 772, 1934. [3] H. Bethe and A. Compton. Nature, **134**, 734, 1934. [4] B. Rossi. Intern. Conf. Phys. London, October 1934. [5] T. H. Jonson. Phys. Rev., **45**, 569, 1934. [6] C. W. Gilbert. Proc. Roy. Soc. A, **144**, 559, 1934. [7] B. Rossi. Nature, **132**, 173, 1933. [8] E. Funfer. ZS. f. Phys., **83**, 92, 1933. [9] I. H. Sawyer. Phys. Rev., **44**, 241, 1933.

* Rossi [4] hat gezeigt, dass auf dem Meeresniveau die Intensität der weichen sekundären Strahlen der Halfte der Intensität der harten Radiation gleich ist, aber auf einer Höhe von 2300 m werden ihre Intensitäten gleichgross.

ФИЗИКА

Л. А. ТУМЕРМАН

О ЗАВИСИМОСТИ СПЕКТРОВ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ РАСТВОРОВ ОТ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРИТЕЛЯ

(*Представлено академиком С. И. Вавиловым 21 XI 1934*)

Исследуя спектры флуоресценции водных растворов флуоресцеина при возбуждении длинами волн в интервале от 254 до 530 mμ. Яблонь-ский (1), в согласии с прежними результатами Никольса и Мерритта (2), обнаружил независимость этого спектра от длины волны возбуждающего света, т. е. весьма значительное нарушение правила Стокса. С другой стороны, Старкевич (3), возбуждая флуоресценцию растворов эскулина в сахаре, глицерине и желатине длинами волн $\lambda = 366$, 405 и 436 mμ, нашел, что при переходе к длинноволновому возбуждению антистоксовская часть спектра флуоресценции почти полностью исчезает, а в остающемся небольшом антистоксовском участке интенсивность спадает значительно быстрее, чем при нормальном стоксовском возбуждении. Это различие в поведении тех и других растворов Старкевич объяснил разницей в вязкости растворителя, что привело его к определенным представлениям о роли молекулярных ударов в развитии анти-стоксовской части спектра флуоресценции.

Поскольку, таким образом, вопрос о связи между отношением раствора к правилу Стокса и его вязкостью имеет значение для выяснения самого механизма флуоресценции, целью настоящей работы и явилось более детальное выяснение этой связи.

Были исследованы водные, спиртовые и глицериновые растворы эскулина и хинин-сульфата как типичных представителей первой группы классификации Ломмеля (4), с одной стороны, и такие же растворы родамина *B* и магдала-рот (представителей второй группы той же классификации), с другой. В первом случае сравнивались методом фотографической фотометрии спектры, полученные при возбуждении ртутными линиями 366 и 436 mμ; во втором — флуоресценция возбуждалась линиями 436 и 579 mμ, а сравнение спектров осуществлялось визуально с помощью спектрофотометра Кениг-Мартенса.

Как видно из табл. 1 и 2 отношение исследованных растворов к правилу Стокса оказалось для различных растворенных веществ существенно различным, но ни в одном случае не отмечено влияние вязкости на характер изменения спектров флуоресценции. Эскулин и хинин-сульфат как в водном или спиртовом растворе, так и в растворе глицериновом — дают картину отсечки коротковолновой части спектра и перераспределения энергии в остающейся сравнительно небольшой антистоксовской части (а также в некоторой мере и в стоксовской части спектра). Спектр флуоресценции родамина в исследованных пределах оказался — вне зависимости от вязкости растворителя — независящим от длины волны возбуждающего света. В случае магдала-рот нарушения правила Стокса весьма значительны, хотя энергия в антистоксовской части и спадает круче, чем в нормальном спектре. И здесь опять-таки глицериновые растворы ведут себя так же как спиртовые или водные.

Таким образом отношение раствора к правилу Стокса, повидимому, определяется природой растворенного вещества и не зависит от природы, в частности, от вязкости растворителя. Это положение находится в пря-

мом противоречии как с теоретическими представлениями Старкевича, так и с теорией флуоресценции, которую предложил Яблоньский [5] и одним из выводов которой является наличие влияния вязкости на отношение раствора к правилу Стокса.

Таблица 1 — Tabelle 1

Значения $J_s : J_{as}$ для спиртового раствора эскулина
(J_s — интенсивность при стоксовском, J_{as} — при антистоксовском возбуждении)
Werte von $J_s : J_{as}$ für die alkoholische Äskulinlösung
(J_s — Intensität bei stokes'scher, J_{as} — bei antistokes'scher Erregung)

λ	$J_s : J_{as}$	λ	$J_s : J_{as}$	λ	$J_s : J_{as}$
501	0.99	456	0.78	433	1.86
493	0.99	451	0.72	431	2.04
486	0.99	447	1.03	429	2.24
480	0.96	444	1.00	427	2.51
474	1.07	442	1.00	425	2.88
468	0.99	440	1.13		
462	0.82	438	1.33		

Таблица 2 — Tabelle 2

Значения $J_s : J_{as}$ для растворов родамина B и магдала-рот
Werte von $J_s : J_{as}$ für Lösungen von Rhodamin B und Magdalarot.

λ	Родамин в спирту Rhodamin in Alkohol	Родамин в глицерине Rhodamin in Glyzerin	Магдала-рот в спирту Magdalarot in Alkohol	Магдала-рот в глицерине Magdalarot in Glyzerin
605	0.41	0.18	—	—
600	0.37	—	—	—
595	0.40	0.19	—	0.31
589	0.40	0.18	0.17	—
583	0.38	0.19	0.17	0.33
574	0.40	0.19	0.17	0.37
569	0.37	0.18	0.18	—
565	0.41	0.19	0.21	0.49
560	0.39	0.19	0.26	—
555	0.37	0.17	0.38	0.54
550	0.36	0.18	0.57	0.88
546	0.36	0.21	1.02	1.00

Для растворов родамина был также определен относительный выход флуоресценции при стоксовском и антистоксовском возбуждении. Было

найдено, что отношение выхода при возбуждении линией 579 mμ к выходу при возбуждении линией 436 mμ равно 0.83 для спиртового и 0.94 для глицеринового раствора.

Научно-исследовательский институт физики
Московского государственного
университета.

Поступило
21 XI 1934.

PHYSIK

ÜBER DIE ABHÄNGIGKEIT DER FLUORESZENZSPEKTREN VON DER VISKOSITÄT DES LÖSUNGSMITTELS

Von L. TUMERMANN

(*Vorgelegt von S. Wawilow, Mitglied der Akademie, d. 21. XI. 1934*)

Als Jabłonski [1] die Fluoreszenzspektren wässeriger Fluoresceïnlösungen bei Erregung durch Lichtstrahlen mit Wellenlängen von 254 bis 530 mμ untersuchte, fand er in Übereinstimmung mit den früheren Resultaten von Nichols und Merritt [2], dass diese Spektren nicht von der Wellenlänge des erregenden Lichtes abhängig sind, was eine beträchtliche Störung der Stokes'schen Regel bedeutet. Anderseits konnte Starkiewicz [3], der eine Fluoreszenz bei Lösungen von Äskulin in Zucker, Glyzerin und Gelatine durch Wellenlängen von $\lambda = 366$, 405 und 436 mμ erregte, feststellen, dass der antistokes'sche Teil des Fluoreszenzspektrums beim Übergang zur langwelligen Erregung fast völlig verschwindet, und dass im nachbleibenden kurzen Stückchen des antistokes'schen Teiles die Intensität bedeutend schneller abfällt als bei normaler Stokes'scher Erregung. Dieses verschiedene Verhalten der erwähnten Lösungen erklärt Starkiewicz durch den Unterschied in der Viskosität des Lösungsmittels, was ihn zu bestimmten Vorstellungen über die Rolle der molekularen Stösse in der Entwicklung des antistokes'schen Teiles des Fluoreszenzspektrums führte.

Da nun also die Frage über den Zusammenhang zwischen der Viskosität einer Lösung und dem Verhalten dieser Lösung zur Stokes'schen Regel von grosser Bedeutung für die Klarlegung des Mechanismus der Fluoreszenz ist, stellten wir uns in der vorliegenden Arbeit die eingehendere Erforschung dieses Zusammenhanges zur Aufgabe.

Es wurden Lösungen von Äskulin und Chininsulfat (als typischen Vertretern der ersten Gruppe der Lommel'schen [4] Klassifikation) in Wasser, Alkohol und Glyzerin einerseits, und ebensolche Lösungen von Rhodamin *B* und Magdalarot (Vertreter der zweiten Gruppe derselben Klassifikation) andrerseits untersucht. Im ersten Falle wurden auf photographisch-photometrischem Wege Spektren verglichen, die bei Erregung durch die Linien 366 und 436 mμ des Quecksilbers entstanden waren; im zweiten Falle wurde die Fluoreszenz durch die Linien 436 und 579 mμ erregt, während die Spektren visuell mittels des König-Martens'schen Spektrophotometers verglichen wurden.

Wie aus den Tabellen 1 und 2 zu ersehen ist, war für die verschiedenen gelösten Stoffe das Verhalten der untersuchten Lösungen zur Stokes'schen Regel wesentlich verschieden; in keinem einzigen Falle jedoch ist der Einfluss der Viskosität auf den Charakter der Änderung der Fluoreszenzspektren angegeben. Die Lösungen von Äskulin und Chininsulfat — sowohl in Wasser und Alkohol als auch in Glyzerin — zeigen das Bild eines Spektrums, aus dem der kurzwellige Teil entfernt und bei dem im übrig-

gebliebenen verhältnismässig geringen antistokes'schen Teile (in geringem Masse auch im Stokes'schen Teile des Spektrums) eine Umverteilung der Energie vor sich gegangen war. Beim Rhodamin erwies es sich, dass das Fluoreszenzspektrum — unabhängig von der Viskosität des Lösungsmittels — in den untersuchten Grenzen nicht von der Wellenlänge des erregenden Lichtes abhängt. Bei Magdalarot sind die Störungen der Stokes'schen Regel recht beträchtlich, obwohl die Energie im antistokes'schen Teile steiler abnimmt als im normalen Spektrum. Die Lösungen in Glyzerin verhalten sich auch hier ganz so wie die Lösungen in Alkohol und Wasser.

Somit wird das Verhalten einer Lösung zur Stokes'schen Regel anscheinend durch die Beschaffenheit des gelösten Stoffes bedingt und hängt nicht von der Natur des Lösungsmittels — insbesondere von seiner Viskosität — ab. Dieser Satz steht in direktem Gegensatz sowohl zu den theoretischen Vorstellungen von Starkiewicz als auch zu der von Jabłonski entwickelten Theorie der Fluoreszenz, aus der unter anderem folgt, dass die Viskosität einen gewissen Einfluss auf das Verhalten der Lösung zur Stokes'schen Regel ausübt.

Für die Rhodaminlösungen wurde auch die relative Fluoreszenzausbeute bei Stokes'scher und Antistokes'scher Erregung bestimmt. Es wurde festgestellt, dass das Verhältnis zwischen der bei Erregung durch Linie 579 mμ erzielten Ausbeute und der bei Erregung durch Linie 436 mμ erzielten 0.83 für die alkoholische Lösung und 0.94 für die Lösung in Glyzerin beträgt.

Wissenschaftliches Forschungsinstitut für Physik,
der Moskauer Universität.

Eingegangen
d. 21. XI. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] A. Jabłonski. C. R. Soc. polon. phys., fasc. VIII, p. 1. (1926). [2] E. Nichols u. E. Merritt. Phys. Rev., XVIII, 403; XIX, 18 (1904). [3] J. Starkiewicz. C. R. Soc. polon. phys., t. IV, p. 73 (1929). [4] E. Lommel. Pogg. Ann., **143**, 26—51 (1871); **159**, 514—535 (1876). [5] A. Jabłonski. ZS. f. Phys., **73**, 460, (1931).

ФИЗИКА

В. Л. ЛЕВШИН

О СВЯЗИ СПЕКТРОВ АБСОРПЦИИ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В СЛАБЫХ РАСТВОРАХ КРАСИТЕЛЕЙ

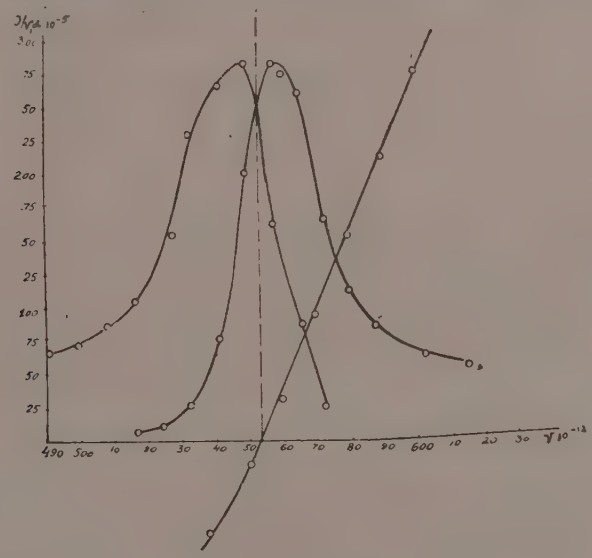
(*Представлено академиком С. И. Вавиловым 20 I 1935*)

Настоящая работа представляет продолжение исследований автора посвященных связи между спектрами абсорпции и люминесценции ([1, 2, 3]). Целью ее было сопоставление изменений абсорпционной и люминесцентной способности молекул красителя, вызванных изменением растворителя или повышением температуры раствора. Для того, чтобы избежать влияния ассоциации молекул красителя, подробно изученного в предыдущей работе автора ([3]), все измерения проводились на разведенных растворах.

I

1. Спектрофотометрически были изучены при $t = 20°$ C спектры абсорпции и люминесценции эозина *B* экстра кристаллического в воде, изоамиловом спирте и ацетоне, родамина 6 *G* экстра в воде и ацетоне. На фиг. 1 в качестве примера приведены справа спектр абсорпции, слева — спектр люминесценции эозина *B* экстра кристаллического в аце-

тоне. По оси абсцисс отложены частоты, по оси ординат значения коэффициента абсорпции α и исправленные на частоту интенсивности излучения J/ν отдельных участков спектра люминесценции. Масштаб J/ν выбран так, чтобы максимумы спектра абсорпции и люминесценции были одинаковы. Прямая дает ход величины $\nu_a - \nu_f$ в функции ν_a, где ν_a и ν_f величины симметричных частот в спектрах абсорпции и люминесценции. Масштаб ординат, изображающих разности $\nu_a - \nu_f$, взят тот же, как и масштаб абсцисс.



Фиг. 1. — Abb. 1.

При симметрии формы спектров должна выполняться зависимость $\nu_a - \nu_f - 2(\nu_a - \nu_0)$, где ν_0 — частота оси симметрии.

Во всех исследованных случаях симметрия формы соблюдалась хорошо. Табл. 1 дает сводку значений угловых коэффициентов K, которые в пределах точности опыта оказываются близкими 2.

Таблица 1

Краситель	Концентрация	Растворитель	K
Эозин *B* экстра крист. .	$1.75 \cdot 10^{-4}$ г/см³	Вода	1.78
„ „ „	„ „	Изоамиловый спирт	2.08
„ „ „	„ „	Ацетон	2.34
Эритрозин экстра . . .	$2.5 \cdot 10^{-4}$ г/см³	Вода	1.75
„ „	„ „	Ацетоновая вода (42% объемн. воды)	1.90
„ „	„ „	Ацетон	2.08
Родамин 6 *G* экстра . .	$3 \cdot 10^{-6}$ и $3 \cdot 10^{-7}$ г/см³	Вода	2.08
„ „	$2 \cdot 10^{-4}$ г/см³	Ацетон	2.00
		Среднее	2.00

2. Выход люминесценции при переходе от одного растворителя к другому менялся во много раз, площади же спектров абсорпции оставались во всех случаях почти одинаковыми.

В табл. 2 собраны γ — относительные значения выхода люминесценции (2) и α_m — максимальные значения коэффициента абсорпции.

Таблица 2

Сравнение люминесцентной и абсорпционной способности молекул красителей

Краситель	Растворитель	γ	α_m
Эозин *B* экстра	Вода	0.18	2.68
„ „	Изоамиловый спирт	0.60	2.78
„ „	Ацетон	1.00	2.80
Эритрозин	Вода	0.05	1.63
„	Ацетоновая вода	0.37	1.88
„	Ацетон	1.00	2.18

Изменение люминесцентной способности красителей группы флюоресцеина при переходе от одного растворителя к другому может быть истолковано следующим образом:

В молекулах эозина и эритрозина присутствуют известные своим тушащим действием атомы галоидов Br и J. После акта поглощения энергия возбуждения в весьма многочисленных случаях переходит на атомы галоидов. Переход энергии возбуждения на атомы J и Br происходит реже при растворении красителя в спирте и становится еще менее вероятным при растворении в ацетоне.

В качестве иллюстрации было изучено тушащее действие KJ на люминесценцию уранина в водно-ацетоновых растворах и показано, что тушащее действие KJ ослабевает по мере возрастания содержания ацетона в растворе.

3. Спектры абсорпции и люминесценции красителей группы флюоресцеина заметно смещаются при переходе от одного растворителя к другому. Смещение обоих спектров равно и линии симметрии почти одинаковы. Величина и направление смещения не определяются величиной диэлектрической постоянной растворителя.

II

В дальнейших опытах изменение спектров производилось повышением температуры раствора.

Таблица 3

Краситель	t_1	η_1	t_2	η_2	t_3	η_3
Родамин 6 экстра в изобутиловом спирте . .	20° C	1	40.5	0.658	68°	0.307
„ „ „ „	„	„	48.5	0.545	75.5°	0.280
„ „ „ „	„	„	50.0	0.530	69°	0.319

1. Как показывает табл. 3, изменение выхода η люминесценции при повышении температуры в области концентраций, при которых ассоциация молекул красителя отсутствует, не зависит от концентрации красителя.

2. Изменение выхода η люминесценции с температурой не зависит также от природы растворителя, но зависит от свойств молекулы красителя.

Таблица 4

Краситель	Растворитель	Вязкость при 20° С	C г/см³	t° С	η	t	η	t	η	t	u
Родамин G экстра	Ацетон	0.003	$3 \cdot 10^{-4}$	20°	1	43.5	0.61	—	—		
Родамин G экстра	Этиловый спирт	0.012	$1.5 \cdot 10^{-4}$	„	„	42.6	0.68	65	0.31		
Родамин G экстра	Изобутиловый спирт	0.040	$4.5 \cdot 10^{-4}$	„	„	48.6	0.55	70	0.32		
Родамин G экстра	Изоамиловый спирт	0.046	$3.15 \cdot 10^{-4}$	„	„	49.5	0.55	72	0.31	100	0.16
Родамин 6 G экстра	Ацетон	0.003	$1.37 \cdot 10^{-4}$	20°	1	45.1	0.95	—	—		
Родамин 6 G экстра	Этиловый спирт	0.012	$2 \cdot 10^{-4}$	„	„	40.5	0.96	65	0.99		
Родамин 6 G экстра	Изобутиловый спирт	0.040	$1.27 \cdot 10^{-4}$	„	„	50.8	1.01	72	0.99		
Родамин 6 G экстра	Вода	0.010	$1.6 \cdot 10^{-6}$	„	„	59	1.00	—	—		

Независимость температурных изменений выхода люминесценции от концентрации красителя и от природы растворителя, в частности, от его вязкости, доказывает, что падение выхода при повышении температуры вызвано изменением в состоянии каждой отдельной молекулы, а не их взаимодействием между собой.

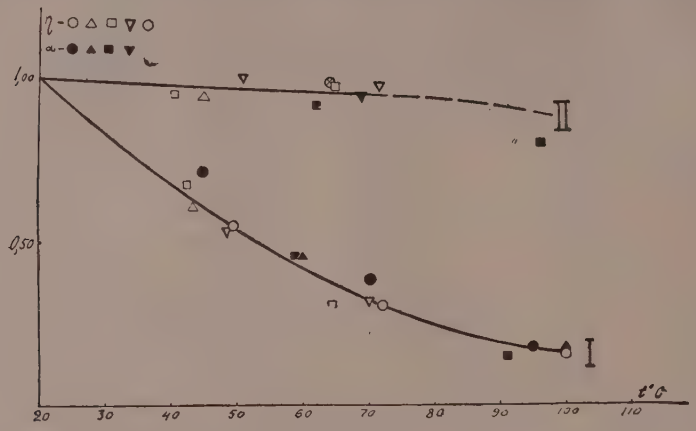
3. Далее было изучено действие температуры на спектры абсорпции родамина G экстра ($C = 4.5 \cdot 10^{-5}$; $5.04 \cdot 10^{-6}$ и $6 \cdot 10^{-7}$ г/см³) и родамина 6 G экстра ($C = 4.5 \cdot 10^{-5}$ г/см³) в изоамиловом спирте. У родамина G экстра обнаружено резкое уменьшение поглощательной способности молекул красителя при повышении температуры. Спектры абсорпции родамина 6 G экстра от температуры почти не зависят. В табл. 5 приведено изменение площадей спектров абсорпции обоих красителей при повышении температуры от 20 до 100° С.

Таблица 5

Изменение абсорпционной способности молекул красителя при повышении температуры

Краситель	Растворитель	C г/см³	t	$\bar{\alpha}$	t	$\bar{\alpha}$	t	$\bar{\alpha}$
					45	0.72		
Родамин G экстра	Изоамиловый спирт	$6.0 \cdot 10^{-7}$	20° С	1	70	0.39	95	0.17
„ „	„ „	$5.04 \cdot 10^{-6}$	„	1	60	0.46	100	0.18
„ „	„ „	$4.6 \cdot 10^{-5}$	„	1	59	0.46	96	0.15
Родамин 6 G экстра	„ „	$4.5 \cdot 10^{-5}$	20°	1	62	0.93	96	0.83
„ „	„ „	$1.36 \cdot 10^{-4}$	„	1	69	0.96	—	—

Из данных табл. 5 следует, что уменьшение абсорпционной способности при повышении температуры не зависит от концентрации красителя, но весьма сильно зависит от структуры его молекул, так как действие температуры на весьма близкие по составу красители родамин и родамин 6 *G* экстра оказалось совершенно различным.



Фиг. 2. — Abb. 2.

I — Rhodamin *G* extra, II — Rhodamin 6 *G* extra,
○ — η, Isoamylalkohol, △ — η, Azeton, □ — η, Äthylalkohol, ▽ — η, Isobutylalkohol, ⊛ — η, Wasser, ● — α, Isoamylalkohol $C = 6 \cdot 10^{-7}$ g/cm³, ▲ — α, Isoamylalkohol $C = 5 \cdot 10^{-6}$ g/cm³, ■ — α, Isoamylalkohol $C = 4.5 \cdot 10^{-5}$ g/cm³, ▲ — α, Isobutylalkohol $C = 1.4 \cdot 10^{-4}$ g/cm³.

4. Соотношение между выходом люминесценции и абсорпционной способностью красителя. На фиг. 2 сопоставлен ход изменения люминесцентной и абсорпционной способности молекул *G* родамина и родамина 6 *G* при повышении температуры. Легко видеть, что, в пределах точности опыта, значки, соответствующие выходу люминесценции, и зачерненные фигурки, обозначающие абсорпционную способность красителя, укладываются на общие кривые. Таким образом, несмотря на весьма сильные изменения каждой из этих величин, отношение их остается неизменным. Формулированное в цитированной выше статье автора (2) правило „отношение лучеиспускательной способности молекулы к поглотительной для симметричных частот есть величина постоянная на всем протяжении спектра“ может быть дополнено утверждением, что эта постоянная не зависит от температуры даже при весьма значительном изменении обоих спектров.

Оптическая лаборатория
Московского университета.

Поступило
20 I 1935.

PHYSIK

ÜBER DEN ZUSAMMENHANG ZWISCHEN ABSORPTIONS- UND LUMINESZENZSPEKTRUM IN SCHWACHEN FARBSTOFFLÖSUNGEN

Von V. LEVŠIN (W. LEWSCHIN)

(*Vorgelegt von S. Wawilow, Mitglied der Akademie, d. 20. I. 1935*)

Die vorliegende Arbeit stellt eine Fortsetzung der Untersuchungen des Autors dar, die dem Zusammenhang zwischen Absorptions- und Lumineszenzspektren gewidmet waren ([1, 2, 3]). Der Zweck dieser Untersuchungen bestand in einer Gegenüberstellung der Veränderungen, welche die Absorptions- und Lumineszenzfähigkeit der Farbstoffmoleküle durch Veränderung des Lösungsmittels oder durch Erhöhung der Temperatur der Lösung erfahren. Um eine Beeinflussung durch Assoziierung der Farbstoffmoleküle zu vermeiden, — Beeinflussung, die in einer vorhergehenden Arbeit des Verfassers eingehend erörtert wurde ([3]), wurden alle Messungen an verdünnten Lösungen vorgenommen.

I

1. Es wurden bei $t = 20°$ C die Absorptions- und Lumineszenzspektren von krist. Eosin *B* extra in Wasser, Isoamylalkohol und Azeton, von Erythrosin extra in Wasser, Azetonwasser und Azeton, von Rhodamin 6*G* extra in Wasser und Azeton spektrophotometrisch untersucht.

Auf Abb. I sind als Beispiel rechts das Absorptionsspektrum, links das Lumineszenzspektrum von krist. Eosin *B* in Azeton angeführt. Auf der Abszissenachse sind die Frequenzen, auf der Ordinatenachse die Werte des Absorptionskoeffizienten α und die inbezug auf die Frequenz korrigierten Strahlungsintensitäten $\frac{J}{\nu}$ der einzelnen Stellen des Lumineszenzspektrums aufgetragen. Der Masstab von $\frac{J}{\nu}$ ist derart gewählt, dass die Maxima für Absorptions- und Lumineszenzspektrum gleichgross ausfallen. Die Gerade gibt den Verlauf der Grösse $\nu_a - \nu_f$ in Abhängigkeit von ν_a an, wo ν_a und ν_f die Werte der symmetrischen Frequenzen in den Absorptions- und Lumineszenzspektren bedeuten. Die die Differenzen $\nu_a - \nu_f$ darstellenden Ordinaten sind in gleichem Masstab genommen wie die Abszissen. Da die Form der Spektren symmetrisch ist, muss die Beziehung $\nu_a - \nu_f = 2\ (\nu_a - \nu_0)$ erfüllt sein, wo ν_a — die Frequenz der Symmetrieachse bedeutet.

In allen untersuchten Fällen war die Symmetrie der Form gut eingehalten. Tabelle 1 erhält eine Zusammenstellung der Werte der Winkelkoeffizienten *K*, die innerhalb der Versuchsfehler dem Werte 2 nahekommen.

2. Die Ausbeute an Lumineszenz änderte sich beim Übergang von einem Lösungsmittel zum andern um ein Vielfaches; dagegen blieben die Flächen der Absorptionsspektren in allen Fällen nahezu die gleichen.

In Tabelle 2 sind die relativen Werte der Ausbeute an Lumineszenz (η) und die maximalen Werte des Absorptionskoeffizienten (α_m) zusammengefasst.

Die Veränderung der Lumineszenzfähigkeit der zur Fluoresceïngruppe gehörenden Farbstoffe beim Übergang von einem Lösungsmittele zum anderen kann folgendermassen gedeutet werden:

Tabelle 1

Farbstoff	Konzentration	Lösungsmittel	K
Eosin *B* extra krist.	$1.75 \cdot 10^{-4}$ g/cm³	Wasser	1.78
„ „	„ „	Isoamylalkohol	2.08
„ „	„ „	Azeton	2.34
Erythrosin extra	$2.5 \cdot 10^{-4}$ g/cm³	Wasser	1.75
„ „	„ „	Azetonwasser 42 % Wasser, dem Volumen nach	1.90
„ „	„ „	Azeton	2.08
„ „	„ „	Wasser	2.08
Rhodamin 6*G* extra	$3 \cdot 10^{-6}$ und $3 \cdot 10^{-7}$ g/cm³	Azeton	2.00
„ „	$2 \cdot 10^{-4}$ g/cm³		
		Durchschnitt	2.00

Tabelle 2

Gegenüberstellung der Lumineszenz- und Absorptionsfähigkeit der Farbstoffmoleküle

Farbstoff	Lösungsmittel	η	α
Eosin *B* extra krist.	Wasser	0.18	2.68
„ „	Isoamylalkohol	0.60	2.78
„ „	Azeton	1.00	2.80
Erythrosin	Wasser	0.05	1.63
„	Azetonwasser	0.37	1.88
„	Azeton	1.00	2.18

In den Molekülen von Eosin und Erythrosin sind die durch ihre dämpfende Wirkung bekannten Halogenatome Br und J anwesend. Nach dem Absorptionsvorgang geht in recht zahlreichen Fällen die Erregungsenergie auf die Halogenatome über.

Als Beispiel wurde die dämpfende Wirkung von KJ auf die Lumineszenz von Uranin in Wasser-Azetonlösungen untersucht und gezeigt, dass die dämpfende Wirkung von KJ mit Zunahme des Azetongehaltes der Lösung abschwächt.

3. Die Absorptions- und Lumineszenzspektren der zur Fluoresceïngruppe gehörenden Farbstoffe verschieben sich merklich beim Übergang von einem Lösungsmittel zum andern. Die Verschiebung ist bei den beiden Spektren die gleiche, wie auch die der Symmetrielinie fast die gleiche ist. Grösse wie Richtung der Verschiebung sind nicht durch den Wert der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels bedingt.

II

In den weiteren Versuchen wurde Veränderung der Spektren durch Temperaturerhöhung der Lösung erzeugt.

1. Wie aus Tabelle 3 zu ersehen ist, ist die Veränderung der Ausbeute η an Lumineszenz bei Temperaturerhöhung im Bereich der Konzentrationen, bei denen eine Assoziierung der Farbstoffmoleküle ausbleibt, nicht von der Konzentration des Farbstoffes abhängig.

2. Die Veränderung der Ausbeute η aan Lumineszenz mit der Temperatur hängt auch nicht von der Natur des Lösungsmittels ab, sondern von den Eigenschaften des Farbstoffmoleküls (Tabelle 4).

Tabelle 3

Farbstoff	t	η	t	η	t	η
Rhodamin 6*G* extra in Isobutylalkohol	20° C	1	40.5	0.658	68°	0.307
„ „	„	„	48.5	0.545	75°5	0.330
„ „	„	„	50.0	0.530	69	0.319

Tabelle 4

Farbstoff	Lösungsmittel	Viskosität bei 20° C	*C* g/cm³	t°C	η	t	η	t	η	t	η
Rhodamin *G* extra	Azeton	0.003	$3 \cdot 10^{-4}$	20°	1	43.5	0.61	—			
„ „	Äthylalkohol	0.012	$1.5 \cdot 10^{-4}$	„	„	42.6	0.68	65	0.31		
„ „	Isobutylalkohol	0.040	$4.5 \cdot 10^{-4}$	„	„	48.6	0.55	70	0.32		
„ „	Isoamylalkohol	0.046	$3.15 \cdot 10^{-4}$	„	„	49.5	0.55	72	0.31	100	0.16
Rhodamin 6*G* extra	Azeton	0.003	$1.37 \cdot 10^{-4}$	20°	1	45.1	0.95	—	—		
„ „	Äthylalkohol	0.012	$2 \cdot 10^{-4}$	„	„	40.5	0.96	65	0.99		
„ „	Isobutylalkohol	0.040	$1.27 \cdot 10^{-4}$	„	„	50.8	1.01	72	0.99		
„ „	Wasser	0.010	$1.6 \cdot 10^{-6}$	„	„	59	1.00				

Der Umstand, dass die bei steigender Temperatur sich einstellenden Veränderungen der Ausbeute an Lumineszenz weder von der Konzentration des Farbstoffes noch von der Natur des Lösungsmittels, insbesondere seiner Viskosität, abhängen, deutet darauf hin, dass die Abnahme der Ausbeute bei steigender Temperatur wohl durch Veränderungen im Zustande eines jeden einzelnen Moleküls, nicht aber durch die Wechselwirkung der Moleküle miteinander hervorgerufen ist.

3. Es wurde ferner der Einfluss der Temperatur auf die Absorptionsspektren von Rhodamin *G* extra ($C = 4.5 \cdot 10^{-5}$; $5.04 \cdot 10^{-6}$ und $6 \cdot 10^{-7}$ g/cm³) und Rhodamin 6*G* extra ($C = 4.5 \cdot 10^{-5}$ g/cm³) in Isoamylalkohol verfolgt. Bei Rhodamin *G* extra hat sich bei steigender Temperatur eine jähe Abnahme des Absorptionsvermögens der Farbstoffmoleküle gezeigt. Dagegen sind die Absorptionsspektren von Rhodamin 6*G* extra fast gar nicht von der Temperatur abhängig. In Tabelle 5 ist die Flächenveränderung der Absorptionsspektren der beiden Farbstoffe bei Erhöhung der Temperatur von 20° bis 100° C angegeben.

Tabelle 5

Veränderung der Absorptionsfähigkeit der Farbstoffmoleküle bei steigender Temperatur

Farbstoff	Lösungsmittel	*C* g/cm³	t	$\bar{\alpha}$	t	$\bar{\alpha}$	t	$\bar{\alpha}$
					45	0.72		
hodamin *G* extra	Isoamylalkohol	$6.0 \cdot 10^{-7}$	20° C	1	70	0.39	95	0.17
„ „	„ „ „	$5.04 \cdot 10^{-6}$	„	„	60	0.46	100	0.18
„ „	„ „ „	$4.6 \cdot 10^{-5}$	„	„	59	0.46	96	0.15
Rhodamin 6G extra	Isoamylalkohol	$4.5 \cdot 10^{-5}$	20°	„	62	0.93	96	0.83
„ „	Isobutylalkohol	$1.36 \cdot 10^{-4}$	„	„	69	0.96	—	—

Aus den Angaben der Tabelle 5 geht hervor, dass die mit steigender Temperatur sinkende Absorptionsfähigkeit nicht von der Konzentration des Farbstoffes, wohl aber und zwar in recht hohem Masse, von der Struktur seiner Moleküle abhängt, da der Einfluss der Temperatur auf die in ihrer Zusammensetzung einander recht nahen Farbstoffe Rhodamin *G* und Rhodamin *6G* extra sich als vollständig verschieden erwies.

4. Beziehung zwischen der Ausbeute an Lumineszenz und der Absorptionsfähigkeit des Farbstoffes. In Abb. 2 ist der Verlauf der Lumineszenz- und der Absorptionsfähigkeit bei den Molekülen von Rhodamin *G* mit demjenigen von Rhodamin *6G* in Abhängigkeit von der Temperatur gegenübergestellt. Es ist ohne weiteres ersichtlich, dass die Zeichen, die den Ausbeuten an Lumineszenz entsprechen, und die angeschwärzten kleinen Figuren, die die Absorptionsfähigkeit des Farbstoffs bezeichnen, auf gemeinsamen Kurven untergebracht werden können. Obwohl also eine jede dieser Grössen an und für sich recht starke Veränderungen erfährt, bleibt ihr Verhältnis zueinander doch unveränderlich. Die in der oben zitierten Abhandlung des Verfassers [2] enthaltene Regel, welche folgendermassen lautet: „Das Verhältnis des Strahlungsvermögens eines Moleküls zu seiner Absorptionsfähigkeit bei symmetrischen Frequenzen bleibt in der ganzen Ausdehnung des Spektrums konstant" kann dadurch ergänzt werden, dass diese Konstante, selbst bei recht bedeutenden Veränderungen der beiden Spektren, nicht von der Temperatur abhängt.

Optisches Laboratorium
der Moskauer Universität.

Eingegangen
d 20. I. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] W. L. Lewschin. ZS. f. Phys., **72**, 368, 1931. [2] W. L. Lewschin. ZS. f. Phys., **72**, 382, 1931. — В. Л. Левшин. Журнал физич. химии, II, 641, 1931. [3] В. Л. Левшин. ДАН, 1934, II, 405. V. Levšin. C. R. Acad. Sci. URSS, **11**, 408, 1934.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

А. Н. ТЕРЕНИН

член-корреспондент Академии Наук СССР

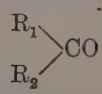
ВНУТРЕННЯЯ РЕКОМБИНАЦИЯ ПРИ ФОТОДИССОЦИАЦИИ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

До последнего времени был общепринят взгляд, что распад молекулы под действием света сопровождается выделением только свободных атомов или ненасыщенных радикалов. Действительно, если молекула состоит из многовалентного атома (или группы) Y, валентность которого насыщена присоединением нескольких других атомов или радикалов X, то сближение последних при деформационных колебаниях молекулы будет приводить прежде всего к отталкиванию таких валентно насыщенных частей молекулы. Электронный переход в молекуле, вызванный поглощением кванта света, может повести к разрыву одной или даже, одновременно, двух связей Y—X [1]. При этом между теперь ненасыщенными атомами

(радикалами) X могут появиться силы валентного взаимодействия. Однако, отрыв атомов X происходит, обычно, в таком направлении и завершается настолько быстро, что они удаляются из сферы взаимного влияния, не успевая рекомбинировать. Кроме того, если отрывается при поглощении света только один из атомов X_1, то возможность его реакции с еще валентно связанным соседним атомом X_2 требует наличия благоприятного энергетического соотношения между прочностями разрываемой и создаваемой валентной связи.

Отсюда следует, что, как правило, молекулы будут диссоциировать с выделением свободных атомов и радикалов, а выделение насыщенных соединений типа X_1X_2 будет мало вероятным. Внутренняя рекомбинация частей молекулы будет тем более затруднена, если эти части расположены далеко друг от друга, как, например, в линейных молекулах типа $X_1—Y—X_2$. Однако, в молекулах треугольного, пирамидального или тетраэдрического строения, в которых атомы (радикалы) X_i расположены ближе, принципиально всегда имеется возможность рекомбинации атомов (радикалов) X_i при процессе диссоциации, сопровождающемся достаточной амплитудой деформационных колебаний, сближающих эти части молекулы.

Действительно, результаты некоторых фотохимических исследований дают основание думать, что при фотодиссоциации сложных молекул могут сразу появиться насыщенные молекулы, образовавшиеся из частей первоначальной молекулы. Так, например, анализ продуктов фотохимического разложения паров карбонильных соединений, произведенный Норришем с сотрудниками приводит их к выводу, что распад кетонов



происходит с выделением свободных радикалов R_1 и R_2, в то время как альдегиды

распадаются на насыщенные молекулы HR и CO в один процесс.(2) Другими словами, в последнем случае должна происходить своего рода внутренняя рекомбинация отрываемых частей молекулы в самый момент их выделения.

Возможность такого процесса может быть установлена непосредственным опытом, если величина поглощаемого кванта достаточно велика, чтобы произвести возбуждение хотя бы одного из отрываемых атомов (радикалов) X, которые в таком случае будут рекомбинировать с образованием возбужденной молекулы, испускающей свой характерный спектр. Наблюдая это испускание в условиях, исключающих возможность вторичных процессов передачи энергии, т. е. при достаточно низкой упругости газа, мы можем получить убедительное доказательство существования процесса внутренней рекомбинации.

Работа в этом направлении была предпринята мною, при сотрудничестве Р. В. Чубарова.

Многоатомные молекулы, содержащие, вместо алкилных радикалов или атомов водорода, атомы галоида, более подходят для поставленной нами задачи, так как возбужденные галоидные молекулы, выделяющиеся

в процессе фотодиссоциации, могут быть легко обнаружены по их спектру испускания, лежащему в видимой области. Мы испробовали молекулы CHJ_3, SnJ_4, $SnBr_4$, $SnCl_4$.

Положительный результат был получен с SnJ_4. Если освещать разреженные пары этого соединения коротким ультрафиолетовым светом, то наблюдается яркое видимое испускание спектра молекулы J_2. Число полос в спектре, однако, меньше, чем при оптическом возбуждении паров иода сплошным видимым спектром, и распределение их отличается характерными особенностями. Область активных длин волн простирается от 2500 до 2150 Å с максимумом действия, примерно, по середине и резким уменьшением эффективности в сторону коротких длин волн. Низкая упругость паров SnJ_4, поддерживавшаяся во время опыта, исключает возможность каких-либо вторичных процессов передачи энергии от возбужденных светом молекул SnJ_4 молекулам иода, присутствующим в парах, в результате их термического разложения.

Дальнейшее исследование подтвердило вывод, непосредственно следующий из приведенного факта, а именно, что под действием соответствующих квантов молекула SnJ_4 распадается с выделением молекулы J_2 в первичном процессе: $h\nu + SnJ_4 \rightarrow J_2^* + SnJ_2$. Так как атомы иода первоначально были связаны с центральным атомом Sn и не взаимодействовали заметно друг с другом, то весь процесс эквивалентен рекомбинации атомов в самом акте фотодиссоциации или, другими словами, перераспределению валентных связей в молекуле. Баланс энергии этого процесса, влияние столкновений с молекулами постороннего газа и другие особенности приводят к ряду заключений, касающихся механизма такого распада. Наиболее важной особенностью является наличие заметного температурного коэффициента, что указывает на необходимость термического активирования молекулы для возможности подобного типа фотодиссоциации.

В связи с изложенным выше Г. Г. Неуймин заново исследовал видимое испускание желтого цвета наблюденное им в парах BiJ_3 несколько лет тому назад в этой лаборатории ([3]). Хотя спектр испускания оказался сплошным, точное совпадение пределов его распространения с положением спектра молекулы иода не может быть случайным. Поэтому, весьма правдоподобен вывод, что и в этом случае происходит распад, аналогичный указанному выше, т. е., что под действием соответствующих квантов от молекулы BiJ_3 отрывается молекула J_2, а не отдельные атомы. Сплошной или размытый характер спектра испускания может быть приписан возмущающему влиянию полярного остатка BiJ, находящегося в непосредственной близости к испускающей молекуле иода.

Лаборатория фотохимии.
Государственный оптический институт.
Ленинград.

Поступило
15 II 1935.

INTERNAL RECOMBINATION DURING PHOTODISSOCIATION OF POLYATOMIC MOLECULES

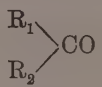
By A. N. TERENIN

Corresponding Member of the Academy

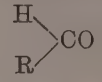
It has been generally admitted that in the primary decomposition of a molecule by light absorption only free atoms or unsaturated radicals are produced. In fact, let the molecule consist of a multivalent atom (or group) Y whose valency is saturated by the addition of several other atoms or radicals *X*, then the saturated parts of the molecule will repel one another when they are approaching during the deformation modes of oscillation.

The electronic transition in the molecule produced by the absorption of light may cause the rupture of one, and even of two bonds Y—X simultaneously(1). Between the unsaturated atoms (radicals) X valency forces may now appear. But the scission of the atom X generally occurs in such a direction and is brought to completion so rapidly, that the atoms (radicals) X will be beyond the sphere of their mutual influence before they recombine. Besides, when only one atom (radical) X_1 is detached, the possibility of its reaction with the next atom (radical) X_2 depends upon the relation between the energy required to break the bond and that liberated during the formation of the molecule X_1X_2. It follows from this that as a rule a complex molecule will dissociate with the liberation of free atoms and radicals, instead of saturated molecules. Such an internal recombination of atoms (radicals) originally bound to another atom (group) will be still more difficult when these parts of the molecule are situated far away from one another, as is the case for the linear molecules $X_1—Y—X_2$. However, when the molecule has a triangular, pyramidal,

or tetrahedral shape, the atoms *X* will be in closer proximity and there always will remain the possibility of a recombination of the atoms (radicals) X_i during a dissociation process, accompanied by the excitation of deformation oscillations bringing these atoms nearer to one another. In fact, the results of some photochemical researches lead to the conclusion that complex molecules can sometimes dissociate into saturated molecules formed of radicals, or atoms, originally present in the undecomposed molecule. Thus, from the analysis of the products of the photochemical decomposition of the vapours of carbonyl compounds, Norrish and co-workers inferred that in the decomposition of ketones



free radicals R_1, R_2 are formed, whereas aldehyde molecules



are disrupted into saturated molecules HR and CO in one process (2).

In other words, in the latter case, an internal recombination of the detached parts of the molecule occurs at the very moment they are free.

The possibility of such a process can be tested directly if the magnitude of the absorbed quantum is large enough to produce excited atoms or radicals which will recombine into an excited molecule emitting its characteristic spectrum. By observing this emission under conditions preventing the possibility of secondary processes, i. e. at very low pressure of the gas, we can get a definite proof of the existence of such an internal recombination. A work in this direction has been undertaken in this laboratory in collaboration with R. Čubarov. Polyatomic molecules containing halogen atoms instead of alkyl radicals or hydrogen atoms, are better suited for the purpose, because the excited halogen molecule liberated during the photodissociation process may be easily detected by its emission spectrum lying in the visible. We tried several molecules of the composition $XHal_4$, and $XHHal_3$, namely CH_3I, SnI_4, $SnBr_4$, $SnCl_4$. A positive result was obtained with SnI_4. When the vapour of this compound at very low pressure (10^{-2}—10^{-1} mm) is illuminated by short ultraviolet light, a bright visible fluorescence of the band spectrum of the iodine molecule is observed. The spectrum differs, however, in the number and relative intensity of the bands from that obtained in iodine vapour under the action of a continuous spectrum in the visible. The range of active wave lengths stretches here from 2500 to 2150 Å with a maximum of action about in the middle and a sharp decrease of effectiveness towards the shorter wave-lengths. The low pressure of the vapour prevents the possibility of secondary processes of energy transfer from optically excited SnJ_4 molecules to iodine molecules present in the vapour in consequence of its thermal dissociation. A detailed investigation confirmed the conclusion which immediately follows from this fact, i. e. that the iodine molecule is detached from the SnI_4 molecule in one primary process:

$$h\nu + SnI_4 \rightarrow I_2^* + SnI_2.$$

As the iodine atoms were originally bound to the central Sn atom by valency forces and did not markedly interact with each another, the whole process is equivalent to a recombination of atoms at the very act of photodissociation, or to a redistribution of valency bonds. The energy balance, the influence of collisions with other molecules, and other features of the emission so far studied lead to interesting conclusions about the mechanism of the disruption. The most important peculiarity of the process is the presence of a marked temperature coefficient, which indicates the necessity of an activation energy for this type of photodissociation.

In this connexion we have reinvestigated the yellow fluorescence in BiI_3 vapour observed in this laboratory some years ago[3]. Although on closer examination the spectrum of this fluorescence did not reveal any band structure, the exact coincidence of its position with that of the iodine spectrum cannot, nevertheless, be fortuitous. We assume, therefore, that the mechanism of this emission is the same as that given above, i. e. that under the action of suitable quanta and with some thermal activation an iodine molecule is detached from BiI_3. The continuous or blurred aspect presented by the emitted spectrum in this case may be due to the disturbing influence of the polar BiI radical remaining in close proximity to the emitting iodine molecule.

Photochemical Laboratory,
Optical Institute,
Leningrad.

Received
15. II. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] Finkelnburg and Schumacher. ZS. phys. Chem. (B), **15**, 127 (1931); **20**, 375 (1933). [2] Kirkbride and Norrish. Trans. Farad. Soc., **27**, 404 (1931). — Norrish, ibid., **30**, 103 (1934). [3] Neujmin. Phys. ZS. Sow. Un., **2**, 422 (1932); Ж. эксп. теор. физики, **4**, 187 (1934).

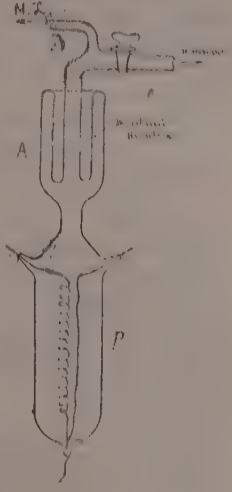
ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

К. С. АБЛЕЗОВА и С. З. РОГИНСКИЙ

О НОВОМ ТИПЕ ПРОМОТОРОВ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 5 I 1934)

Обычные случаи промотирования наблюдаются на сравнительно сложных и не чистых системах, изучение и однозначная характеристика которых поэтому весьма затруднительна. В связи с этим большой интерес представляет весьма своеобразный случай промотирования, открытый нами при исследовании каталитического гидрирования испаренных металлов. Схема применявшейся установки ясна из фигуры.



Катализирующие слои готовились с применением нужных предосторожностей испарением проволочек (Ni, Pt) или расплавленных капелек, сидящих на накаленной вольфрамовой спирали (Cu) (см. фигуру).

A — ловушка с очень малым сопротивлением откачки, защищающая от паров ртути и замазки. *P* — реакционный сосуд, температура стенок которого регулировалась не показанным на рисунке термостатом. Этилен получался из чистого $C_2H_4Br_2$ действием на омедненный Zn с последующей очисткой и разгонкой. Предварительная тренировка прибора происходила в течение 5 часов при 360° С в высоком вакууме с непрерывной откачкой. Кинетика реакции и адсорбция снимались манометрически. Прочие детали будут описаны в более подробной публикации.

При испарении по этому методу с применением всех мер предосторожностей, вопреки данным прежних исследователей, для всех трех изученных металлов получаются совершенно неактивные препараты, не дающие никаких намеков на гидрирование во всем интервале температур от —78 до +250° С, причем никакие вариации температуры стенки, на которой происходила конденсация, и скорости испарения не изменили этого результата.

Картина резко меняется, если при испарении металла в приборе присутствуют хотя бы небольшие количества газа. Достаточно провести испарение без предварительной тренировки испаряемой проволочки и без откачки, чтобы слой приобрел заметную активность.

Активность сильно увеличивается, если при испарении металла добавлять газ в реакционный сосуд и периодически пополнять убыль газа, который иначе быстро исчезает за счет захвата его образующимся слоем. В этих условиях получаются весьма хорошо гидрирующие при

0° C слои, причем с увеличением давления в момент испарения растет захватываемое слоем количество газа и одновременно возрастает каталитическая активность испаренного металла. Таким образом захватываемый слоем газ оказывает определенное промотирующее действие на исследованные металлы. Как и при других типичных случаях промотарования, здесь эффект наблюдается при весьма небольших процентах добавки газа.

Таким образом достаточно 0.01 см³ N. T. P. на 0.01 г слоя для получения весьма активного препарата, что соответствует примерно количествам газа, обычно содержащимся в массивном металле. Между тем это примерно 1 молекула газа на 1000 сконденсированных атомов металла, и объяснять эффект образованием определенного соединения металла с газом нет оснований.

Эффект промотирования довольно устойчив и слои длительно сохраняют свою активность при комнатной температуре в вакууме и полностью теряют ее только после нагревания до 300° C с откачкой.

Некоторые указания на характер влияния газообразных промоторов дают следующие опыты.

a. Испаренные в чистых условиях, т. е. инактивные свежие слои после обработки теми же газами не приобретают активности. Это показывает, что, повидимому, существенен захват промотора слоем именно в момент образования, а не заполнение им готовой поверхности.

b. Природа добавленного газа не играет существенной роли: кислород, водород и азот дают эффекты одного порядка.

Нам представляются возможными две интерпретации своеобразного промотирующего действия захваченного слоем газа:

1) либо он портит решотку образующихся кристаллов;

2) либо создает прослойки, препятствующие исчезновению путем рекристаллизации (старения) первично полученных при испарении особых структур (активных участков).

На роль газов в процессах приготовления катализаторов до сих пор не обращалось достаточного внимания, между тем, судя по полученным результатам, весьма возможно, что аналогичные факторы играют существенную роль в обычных методах получения катализаторов, приготовляемых неизбежно в присутствии больших количеств газа.

В свете полученных результатов новый смысл приобретает дискуссия о роли кислорода и паров воды в гидрогенизационных процессах, которым в старых теориях отводилось столь большое место.

Лаборатория катализа.
Институт химической физики.
Ленинград.

Поступило
5 I 1935

CHEMISCHE PHYSIK

ÜBER EINEN NEUEN TYPUS VON PROMOTOREN

Von K. ABLEZOVA und S. ROGINSKIJ

(*Vorgelegt von N. Semenov, Mitglied der Akademie, d. 5. I. 1935*)

Die üblichen Promotierungsfälle werden an relativ komplizierten und nicht reinen Systemen beobachtet, deren Untersuchung und eindeutige Charakterisierung deshalb eine recht schwierige Aufgabe ist. Im Zu-

sammenhang damit ist der von uns bei der Untersuchung der katalytischen Hydrierung an verdampften Metallen entdeckte sehr eigentümliche Fall der Promotierung von grossem Interesse. Das Schema der benutzten Anordnung ist aus Abbildung ersichtlich. Die Schichtenkatalysatoren wurden unter Anwendung der erforderlichen Vorsichtsmassregeln durch Verdampfung von Drähtchen (Ni, Pt) oder von geschmolzenen, auf einer erhitzten Wolframspirale befindlichen Tröpfchen hergestellt.

A — ist eine Falle für Fett- und Quecksilberdämpfe, P — das Reaktionsgefäss, dessen Wandtemperatur durch einen auf der Abbildung nicht gezeigten Thermostaten reguliert wurde.

Äthylen wurde aus reinem $C_2H_4Br_2$ durch Einwirkung auf verkupfertes Zn mit darauffolgender Reinigung und Fraktionierung dargestellt. Die Vorbehandlung des Gefässes verlief im Hochvakuum während 5 Stunden bei 360° C, unter stetigem Abpumpen. Die Kinetik der Reaktion, sowie auch die Adsorption wurden manometrisch verfolgt. Weitere Einzelheiten werden in einer ausführlicheren Veröffentlichung beschrieben werden.

Bei Verdampfung nach dieser Methode, unter Anwendung aller Vorsichtsmassregeln, erhält man im Gegensatz zu den Angaben früherer Forscher — für alle untersuchten Metalle völlig inaktive Präparate, welche im ganzen Temperaturgebiet von —78° bis 250° C keine Andeutungen auf irgend eine Hydrierung zeigten. Weder Variierung der Wandtemperatur, an welcher die Kondensation stattfand, noch Variierung der Verdampfungsgeschwindigkeit waren imstande dieses Resultat zu verändern.

Das Bild verändert sich stark, falls im Gefäss wenn auch nur kleine Gasmengen während der Verdampfung vorhanden sind.

Es genügt die Verdampfung ohne vorausgehende Trainierung des verdampfenden Drahtes und ohne Abpumpen durchzuführen, um eine merkliche Aktivität der Schicht zu erhalten.

Die Aktivität nimmt stark zu, wenn man während der Verdampfung des Metalles im Reaktionsgefäss Gas hinzufügt und periodisch das infolge des Clean-up's von der sich bildenden Schicht aufgenommene Gas erneut. Unter diesen Bedingungen erhält man Schichten, die bei 0° C gut hydrieren. Mit der Druckzunahme im Verdampfungsmoment wächst auch die von der Schicht festgehaltene Gasmenge und gleichzeitig auch die katalytische Aktivität des verdampften Metalls. Das von der Schicht aufgenommene Gas übt also eine deutlich ausgeprägte promotierende Wirkung auf die untersuchten Metalle aus. Wie bei anderen Promotierungsfällen wird auch hier der Effekt schon bei sehr geringen Prozentgehalten des Promoters beobachtet; 0.01 cm^3 N. T. P. auf 0.01 g der Schicht genügen schon zur Herstellung eines sehr aktiven Präparates. Das entspricht ungefähr den Gasmengen, die gewöhnlich im massiven Metall enthalten sind. Anderseits entspricht dies aber nur ca. 1 Gasmolekül auf 1000 kondensierte Metallatome; es liegt also kein Grund vor, um den Effekt durch die Bildung einer bestimmten chemischen Verbindung des Metalls mit dem Gas zu erklären. Der Promotierungseffekt ist recht stabil; die Aktivität der Schichten bleibt im Vakuum bei Zimmertemperatur längere Zeit bestehen und verschwindet gänzlich nur nach Erhitzung auf 300° C unter Abpumpen.

Einige Hinweise auf den Charakter der Einwirkung der gasförmigen Promoter kann man aus folgenden Versuchen erhalten:

A. Die unter reinen Verhältnissen verdampften, also inaktiven frischen Schichten, werden nach Bearbeitung mit denselben Gasen nicht aktiv. Dieses deutet darauf hin, dass wahrscheinlich nicht die Besetzung der

fertigen Oberfläche, sondern gerade die Aufnahme des Promoters durch die Schicht im Moment ihrer Bildung wesentlich ist.

B. Die Natur des zugefügten Gases spielt keine spezifische Rolle; Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff geben Effekte von ein und derselben Grössenordnung.

Es scheinen uns zwei Interpretierungen der eigentümlichen promotierenden Einwirkung des von der Schicht aufgenommenen Gases möglich, nämlich: 1) entweder verdirbt es das Gitter der sich bildenden Kristalle, oder 2) es schafft Zwischenschichten, welche ein Verschwinden der primär bei der Verdampfung entstandenen besonderen Strukturen (aktive Gebiete), was durch Rekristallisation (Altern) derselben ermöglicht wird, verhindern. Der Rolle, welche die Gase bei der Herstellung der Katalysatoren spielen, wurde bisher keine genügende Beachtung geschenk. Indessen scheinen die erhaltenen Resultate darauf hinzuweisen, dass analoge Faktoren auch bei gewöhnlichen Methoden der Katalysatorenherstellung, welche unvermeidlich in Anwesenheit grosser Gasmengen stattfindet, eine wesentliche Rolle spielen.

Auf Grund der erhaltenen Resultate erhält die Diskussion über die Rolle des Sauerstoffs und der Wasserdämpfe bei den Hydrierungsprozessen, welchen in den älteren Theorien eine so grosse Bedeutung zugeschrieben wurde, einen neuen Sinn.

Laboratorium für Katalyse.
Institut für chemische Physik.
Leningrad.

Eingegangen
d. 5. I. 1935.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

К. С. АБЛЕЗОВА и С. З. РОГИНСКИЙ

ГИДРИРОВАНИЕ АДСОРБИРОВАННЫМИ АТОМАМИ ВОДОРОДА

(*Представлено академиком Н. Н. Семеновым 5 I 1935*)

Для объяснения повышенной химической активности молекул на катализирующих поверхностях часто пользуются представлением о разрыве двухатомных молекул (H_2, O_2, N_2) на атомы при адсорбции. При этом предполагается, что атом, сидящий на поверхности, сохраняет повышенную химическую активность, типичную для свободных атомов в объеме.

Работы, поставленные в нашей лаборатории по рекомбинации атомов на „гладких“ металлических поверхностях и испаренных слоях, внесли весьма существенные коррективы в эти представления: с одной стороны, оказалось, что как рекомбинация атомов, сидящих в адсорбированном слое, так и рекомбинация при ударе атома, налетающего из объема, о насыщенный слой, связана с заметными теплотами активации, достигающими в первом случае примерно порядка одного вольта, во втором значительно меньше, но все же реальной величины в 0.15 V. Это показывает, что посадка атомов на поверхность понижает их химическую активность, и особенно сильно по отношению к реакции, локализированной в адсорбционном слое.

Далее в работе по изучению влияния газов на фотоэмиссию никеля были получены указания на отсутствие разрыва молекулы на атомы, при так наз. „активированной адсорбции“ водорода на чистом испаренном металле.

Дальнейшим развитием этих работ является настоящее сообщение об исследовании гидрирования искусственно введенными в поверхность атомами водорода.

Применяющаяся методика работы в основном совпадает с описанной в предыдущем сообщении.

Атомный водород получался накаливанием вольфрамовой нити при давлениях водорода порядка 10^{-2} мм. Опыты проводились на чистых, т. е. каталитически инактивных поверхностях (см. предыдущее сообщение), это исключало возможность гидрирования этилена молекулярным водородом.

Предварительные адсорбционные измерения показали, что молекулярный водород адсорбируется при —180° С и давлениях порядка 10^{-2} мм на Cu — 0.004 см³, на Ni — 0.018 см³; последняя соответствует заполнению поверхности в монослое, в расчете на геометрическую поверхность ~ 2.40%.

После того как адсорбированный водород был удален из металла нагреванием, слой теряет полностью адсорбционную способность по отношению к обоим реагирующим газам. Этилен заметно адсорбируется на свежих слоях Cu, Ni (Pt не изучалась).

Совершенно по иному ведет себя водород, адсорбированный в виде атомов. Адсорбция атомного водорода одинаково происходит на новых и прогретых слоях; при этом адсорбция устанавливалась при заполнении около трех монослоев при расчете на геометрическую поверхность.

Поскольку при этих заполнениях слой атомного водорода устойчив только при низких температурах, этилен впускается в прибор к холодным металлическим слоям, покрытым атомным водородом (при —180° С). После чего температура слоя доводилась до комнатной, при которой и анализировался газ. При этом получалось, что при избытке водорода весь впущенный в прибор этилен полностью гидрируется.

Насыщенные атомным водородом слои не трудно получить и на стекле, но водород посаженный на стекло не обладает заметной способностью гидрировать этилен.

Произведенные опыты показывают, что адсорбированные атомы обладают способностью уже при низких температурах гидрировать непредельные соединения, и притом на поверхностях, не катализирующих гидрирования в обычных условиях. Однако, при этом природа поверхности вовсе не безразлична, и на индифферентной поверхности (стекло) атомы утрачивают способность к гидрированию.

При гидрировании атомным водородом очень своеобразный эффект был обнаружен для свежеполученных слоев никеля. Если такой слой насытить атомным водородом при температуре жидкого кислорода и при этой же температуре обработать этиленом, то весь этилен садится на поверхность и сохраняется в адсорбированном виде, при комнатной температуре, при которой на слоях, не содержащих атомного водорода, адсорбция этилена и этана очень мала. При дальнейшем повышении температуры в объеме появляется этан. Таким образом на поверхности образуется какое-то промежуточное соединение, которое нельзя отождествить ни с этиленом, ни с этаном. Не исключена возможность, что оно играет существенную роль в процессе каталитического гидрирования.

Следствия, вытекающие из этих данных для теории обычного гидрогенизационного катализа, будут разобраны в более подробной публикации.

Лаборатория катализа.
Институт химической физики.
Ленинград.

Поступило
5 I 1935.

CHEMISCHE PHYSIK

HYDRIERUNG DURCH ADSORBIERTE WASSERSTOFFATOME

Von K. ABLEZOVA und S. ROGINSKIJ

(*Vorgelegt von N. Semenov, Mitglied der Akademie, d. 5. I. 1935*)

Um die gesteigerte chemische Aktivität der Moleküle an katalysierenden Oberflächen zu erklären, macht man oft von der Vorstellung einer Spaltung zweiatomiger Moleküle (H_2, O_2, N_2) in Atome bei der Adsorption Gebrauch. Hierbei wird vorausgesetzt, dass das an der Oberfläche befindliche Atom die erhöhte chemische Aktivität beibehält, die für freie Atome im Raume typisch ist.

Die Arbeiten, die wir in unserem Laboratorium über Rekombination der Atome an „glatten" Metalloberflächen und verdampften Schichten durchführten, haben diese Vorstellungen sehr wesentlich korrigiert. Erstens hat es sich herausgestellt, dass die Rekombination der in der adsorbierten Schicht befindlichen Atome wie auch die Rekombination, welche sich beim Stoss des aus dem Volumen gegen die gesättigte Schicht aufprallenden Atoms ergibt, mit merklichen Aktivierungswärmen verbunden sind, die im ersten Fall ca. 1 V, im zweiten Fall — einen wesentlich kleineren, jedoch reellen Wert von 0.15 V erreicht. Dieses deutet darauf hin, dass die Atome bei ihrem Anhaften an der Oberfläche einen Teil ihrer chemischen Aktivität verlieren; besonders stark ist die Abnahme der Aktivität inbezug auf Reaktionen, die in der adsorbierten Schicht lokalisiert sind.

Bei der Untersuchung der Einwirkung von Gasen auf die Photoemission des Nickels erhielt man ferner gewisse Anzeichen dafür, dass bei der sog. „aktivierten Adsorption" des Wasserstoffs an reinem verdampften Metall keine Spaltung der Moleküle in Atome stattfindet.

Vorliegende Mitteilung über die Hydrierung durch künstlich in die Oberfläche eingeführte Atome stellt eine weitere Entwicklung dieser Arbeiten dar.

Die hier angewandte Methode stimmt im wesentlichen mit der in der vorhergehenden Mitteilung beschriebenen überein. Atomarer Wasserstoff wurde durch Glühen eines Wolframfadens bei Wasserstoffdrucken von ungefähr 10^{-2} mm Hg erhalten. Die Versuche wurden mit reinen, d. h. katalytisch inaktiven Oberflächen (s. die vorhergehende Mitteilung) durchgeführt, wodurch eine Äthylenhydrierung durch molekularen Wasserstoff ausgeschlossen war.

Die vorher ausgeführten Adsorptionsmessungen zeigten, dass molekularer Wasserstoff bei —180° C und Drucken von ca. 10^{-2} mm Hg folgende Adsorptionswerte aufweist: an Cu — 0.004 cm^3, an Ni — 0.018 cm^3; letztere

Zahl entspricht einer Besetzung der Oberfläche durch eine monomolekulare Schicht, wenn man mit einer geometrischen Oberfläche 2,4% rechnet.

Nachdem der adsorbierte Wasserstoff durch Erwärmen aus dem Metall entfernt worden ist, verliert die Schicht gänzlich ihre adsorbierende Fähigkeit inbezug auf beide reagierenden Gase. Äthylen wird merklich an frischen Cu-, Ni- Schichten adsorbiert (Pt wurde nicht untersucht).

Ganz anders verhält sich der in Atomform adsorbierte Wasserstoff. Die Adsorption des atomaren Wasserstoffs verläuft an frischen Schichten ebenso wie an den erhitzten. Hierbei wurde die Adsorption bei einer Belegungsdichte von ca. drei Monoschichten (bei Umrechnung auf die geometrische Oberfläche) eingestellt.

Da bei diesen Belegungsdichten die Wasserstoffatomschicht nur bei niedrigen Temperaturen stabil ist, wurde das Äthylen in ein Gefäss geleitet, in welchem sich kalte mit atomaren Wasserstoff bedeckte Metallschichten befanden (bei —180° C). Sodann wurde die Schichttemperatur auf Zimmertemperatur erhöht, bei welcher das Gas analysiert wurde. Dabei stellte es sich heraus, dass bei Überschuss von Wasserstoff das ins Gefäss geleitete Äthylen völlig hydriert wird. Es ist nicht schwer auch auf Glas Schichten, die mit atomarem Wasserstoff gesättigt sind, zu erhalten, jedoch besitzt der an Glasoberflächen haftende atomare Wasserstoff keine merkliche Fähigkeit, Äthylen zu hydrieren.

Die ausgeführten Versuche zeigen, dass adsorbierte Atome die Fähigkeit besitzen, schon bei niedrigen Temperaturen ungesättigte Verbindungen an solchen Oberflächen zu hydrieren, welche unter gewöhnlichen Verhältnissen die Hydrierung nicht katalysieren. Dabei ist jedoch die Beschaffenheit der Oberfläche durchaus nicht unwesentlich, und an indifferenten Oberflächen (Glas) verlieren die Atome die Hydrierungsfähigkeit gänzlich.

Bei der Hydrierung durch atomaren Wasserstoff wurde ein recht eigenartiger Effekt bei frisch erhaltenen Nickelschichten entdeckt. Sättigt man eine solche Schicht bei Temperatur der flüssigen Luft mit atomarem Wasserstoff und behandelt sie bei der gleichen Temperatur mit Äthylen, so setzt sich das ganze Äthylen auf der Oberfläche ab und verbleibt in adsorbierter Form bei Zimmertemperatur, bei der die Äthylen- und Äthan-Adsorption an Schichten, welche keinen atomaren Wasserstoff enthalten, sehr schwach ist.

Bei weiterer Temperaturerhöhung findet man im Volumen Äthan vor.

Es bildet sich also auf der Oberfläche eine gewisse Zwischenverbindung, welche man weder mit Äthylen noch mit Äthan identifizieren darf.

Es ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass diese Zwischenverbindung eine wesentliche Rolle im Prozess der katalytischen Hydrierung spielt.

Die hieraus folgenden Schlüsse für die Theorie der gewöhnlichen Hydrierungskatalyse werden in einer eingehenden Abhandlung erörtert werden.

Laboratorium für Katalyse.
Institut für chemische Physik.
Leningrad.

Eingegangen
d. 5. I. 1935.

ГЕОФИЗИКА

В. В. ШУЛЕЙКИН

член-корреспондент Академии Наук СССР

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ПЛЕНКИ НА МОРЕ

При первом же взгляде на поверхность моря в тихую погоду бросается в глаза характерный нежный узор, напоминающий муар. Нет никакого сомнения, что узор этот вызван наличием мелкой ряби и притом неодинаковой в различных местах: благодаря неравенству крутизны маленьких волн этой ряби создается неравенство пропорций, в которых смешивается свет, отраженный от поверхности моря (всегда, обычно, белесоватый) и внутренний диффузный свет, исходящий из глубин (всегда интенсивно окрашенный). Как мне удалось показать ([1]) еще в 1921 г., идеально-гладкая поверхность моря, наблюдаемая издали под косым углом, должна окрашиваться в белесоватые цвета, зависящие от цвета небесного свода над морем; напротив, при появлении волн такая белесоватая окраска не должна уступать места все более и более насыщенному цвету по мере того как будет увеличиваться крутизна волн и вместе с ней будет увеличиваться количество энергии внутреннего диффузного света, исходящего из-под поверхности моря.

Фиг. 1. — Fig. 1.

Но чем же вызвано причудливое распределение крутизны волн мелкой ряби на поверхности моря, дающее такой причудливый и вместе с тем как бы застывший неподвижно узор? Разумеется, не колебаниями скорости ветра, ибо спектр турбулентных потоков воздуха над морем чрезвычайно быстро меняется как в пространстве, так и во времени, а потому и не может повести к возникновению узора, лишь очень медленно изменяющегося с течением времени.

Зато очень хорошо можно объяснить непостоянство в пространственном распределении ряби, предположив, что оно вызвано наличием пленок на поверхности моря, состоящих из поверхностно-активных веществ и гасящих мелкие волны там, где поверхностное натяжение оказывается пониженным; в то же время те участки поверхности моря, которые остаются чистыми, свободными от пленки, оказываются охваченными мелкими капиллярными волнами даже тогда, когда скорость движения воздуха над морем ничтожно мала.

Косвенное подтверждение подобной гипотезы было мною получено на одном из заливов Баренцева моря, где мне довелось наблюдать растяжение поверхностной пленки, связанной с берегами: пленку растя-

тивало отливное течение, начавшееся в заливе, причем все полосы „муара“ оказались выгнутыми в форме языков по направлению к выходу из залива (2). Но для окончательного суждения по затронутому вопросу необходимо, разумеется, не только качественное наблюдение, но и количественное измерение: именно, измерение величины поверхностного натяжения и притом по возможности in situ.

Что касается измерения поверхностного натяжения самой морской воды в чистом виде, то ему было посвящено достаточное число работ, установивших связь между поверхностным натяжением чистой морской воды и соленостью ее. Никакого принципиального интереса подобные измерения не имеют. Напротив, большой интерес представляет вопрос о наличии в море таких пленок, в пределах которых поверхностное натяжение было бы значительно изменено.

Так как в этом направлении никаких работ обнаружить не удалось, то мне пришлось испытать не мало всевозможных вариантов, прежде чем я остановился на одном методе для определения поверхностного натяжения непосредственно на самой поверхности моря in situ.

Сама идея этого метода очень стара: она принадлежит Гей-Люссаку. Но до настоящего времени метод этот применялся лишь в лабораторных условиях, не имеющих ничего общего с морскими. Я имею в виду метод отрывания пластинки от поверхности исследуемой жидкости, который вызывает холодные отзывы некоторых авторов (например, Адама (3), но который в данном случае является, повидимому, наилучшим (благодаря особым условиям работы в море).

Первый прибор для непосредственных измерений в таких условиях был мною сконструирован на Черноморской гидрофизической станции и построен конструктором-механиком М. Г. Чекарда и аспирантом Р. Н. Ивановым. Устройство его весьма простое.

На поверхность моря со шлюпки опускается очень легкий пустотелый конус C (фиг. 2), основанием которого служит круг диаметром в 30 см. Образующие наклонены под углом в 45°, вполне достаточным для того, чтобы капли воды, случайно попавшие на боковую поверхность, тотчас же стекали с нее. В то же время прибор свободно плавает на поверхности моря и не может затонуть как могла бы, например, затонуть простая плоская пластинка. Необходимо только позаботиться о том, чтобы края прибора у его основания были выполнены как можно тщательнее.

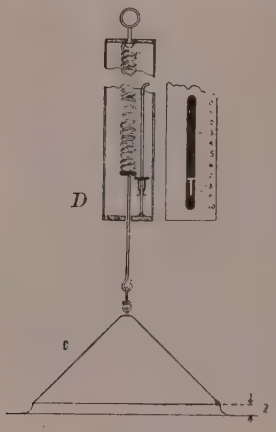
За кольцо, помещенное в вершине конуса C, можно потянуть крюком, подвешенным к максимальному динамометру D, рассчитанному на силы до 0.25 кг. При постепенном увеличении натяжения пружины основание конуса C будет подниматься над поверхностью моря, увлекая с собою некоторый столб воды с таким же основанием S и с возрастающей высотой Z. В момент отрыва края мениска будут нормальны к плоскости диска [как показали Ледюк и Сасердот (4), а также Галленкамп (5)], который в это время поднимется на некоторую критическую высоту Z_0. Нижняя часть мениска будет плавно сливаться с горизонтальной поверхностью воды. Но при таких условиях, как можно доказать на основании закона Лапласа, предельная высота Z_0 весьма просто выражается через константу α поверхностного натяжения и плотность воды δ. Именно:

$$Z_0 = \sqrt{\frac{2\alpha}{\delta}}. \qquad (1)$$

Сила, необходимая для отрывания прибора от воды, должна уравновесить, во-первых, собственный вес столба воды с высотой z_0 и основанием πR^2, а во-вторых, — натяжение пленки, приложенное к окружности основания $2\pi R$, причем в обоих выражениях R обозначает радиус основания конуса. Следовательно, исходя из соотношения (1) и только что указанных соображений, легко показать, что отрывающая сила будет:

$$f = \pi R^2 \sqrt{2\alpha\delta} + 2\pi R\alpha. \qquad (2)$$

Здесь все величины выражены в единицах CGS. На практике, разумеется, динамометр проще всего протарировать, подвешивая к нему различные разновески и наблюдая, какому весу груза соответствует то или иное растяжение пружины. После этого, пользуясь формулой (2), легко построить градуировочную кривую, показывающую, какой отрывающей силе соответствует каждое положение указателя на шкале. Кстати, для того чтобы шкала эта не была слишком длинной, а охватывала только необходимый диапазон растяжений пружины (соответственно пределам, в которых может колебаться поверхностное натяжение), пружине динамометра придано некоторое определенное начальное натяжение (оно должно быть немного меньше того, которое необходимо для отрывания конуса при самом малом значении поверхностного натяжения, встречающемся в природе).



Фиг. 2. — Fig. 2.

Опыт показал, что работа с описанным несложным прибором дает очень хорошие результаты. Определение поверхностного натяжения различных чистых жидкостей, произведенное Р. Н. Ивановым, дало цифры достаточно постоянные и достаточно близкие к табличным. Единственная ощутимая погрешность может возникнуть лишь в том случае, если отрывание диска производится слишком поспешно.

В самом деле при очень быстром перемещении динамометра вверх, пружина его оказывается нагруженной не только статическими силами, подлежащими измерению, но и силами инерции, действующими как на поднимаемый столб жидкости, так и на самый конус прибора.

Пусть масса этого конуса и мелких подвижных деталей прибора равна M, а масса поднятого столба жидкости m. Пусть отрывание конуса произошло через t секунд после начала подъема динамометра, причем пружина его успела растянуться на h сантиметров. Тогда, как легко показать, отношение (ζ) ошибки к измеряемой величине будет равняться:

$$\zeta = 100 \cdot \frac{M+m}{m} \cdot \frac{2h}{gt^2}\,\%. \qquad (3)$$

В частности, для первой модели, построенной на ЧГС, относительная ошибка выражалась соотношением:

$$\zeta = \frac{6}{t^2}\,\%.$$

Итак, для получения правильных результатов, необходимо только заботиться о том, чтобы отрывание конуса происходило достаточно ме-

дленно и плавно. Разумеется, работать можно только в тихую погоду, при спокойном море. Наличие мертвой зыби измерениям не мешает.

Измерения поверхностного натяжения в море, проделанные мною в конце сентября 1934 г., привели к следующим любопытным результатам:

Место наблюдения		Поверхностное натяжение
1. В 2—3 км от берега.	Чистая поверхность.	73 дины/см
2. „ „ „ „ „	В полосе легкого „узора", видного на поверхности моря	50
3. „ „ „ „ „	Ясно выраженная пленка, оставшаяся позади прошедшей моторно-парусной шхуны	34
4. У самого берега, в пределах пляжа Симеиза		22
5. „ „ „ в Кацивели (чистая поверхн.)		73

Температура поверхностной воды была равна 19.5°. Соленость 20‰. Как видим, узор на поверхности моря вызывается действительно влиянием поверхностно-активной пленки, в пределах которой поверхностное натяжение оказывается пониженным по крайней мере до 50 дин/см (вместо 73 дин/см, соответствующих чистой поверхности воды). Еще больше падает поверхностное натяжение в области явно-заметной пленки, оставшейся за кораблем. Здесь поверхностное натяжение (34 дин/см) приближается к величине, которая соответствует нефти. Совершенно исключительное понижение поверхностного натяжения наблюдается в пределах загрязненной полосы пляжа (22 дин/см), где несомненно должны сказываться явления омыления.

В соответствии с этим любопытно отметить, что и вдали от человека и цивилизации на поверхности моря могут возникать громадные количества мыльной пены. Так, на Мурмане мне приходилось наблюдать куски пены в форме параллелепипедов примерно размерами $50 \times 50 \times 100$ см, плававшие в заливах во время прибоя. Там поверхностно-активными веществами, аналогичными сапонину, являлись вещества, выделяемые фукусом и другими водорослями.

Итак, действительно, на поверхности моря всюду плавают пленки, состоящие из активных веществ. Они возникают либо под влиянием органической жизни моря, либо вследствие деятельности дна, посылающего вверх струйки нефти, либо их вносит человек, со своими кораблями, надолго оставляющими за собою след, и коллекторами сточных вод, загрязняющими воду близ поселков. Несомненно, что пленки эти должны играть большую роль в жизни многих планктонных организмов, обладающих дыхательными трубочками. Изучение их роли намечено на Черноморской гидрофизической станции. На той же станции поставлены работы по выяснению действия искусственных пленок (пленок масла), способных успокаивать морские волны.

Черноморская гидрофизическая станция.
Кацивели.

Поступило
9 I 1935.

ACTIVE FILMS ON THE SURFACE OF THE SEA

By W. ŠULEJKIN

Corresponding Member of the Academy

Casting a glance at the sea surface on a calm day, one can notice a characteristic and delicate pattern reminding one of watered silk. This pattern is undoubtedly caused by small ripples, unlike in different places; thanks to the unequal steepness of these small waves, there occurs a disparity of proportions in which the usually whitish light reflected from the surface of the sea and the intensely coloured diffused light from the depths of the sea are intermingled.

As I succeeded in showing already in 1921, a perfectly smooth surface of the sea observed under an oblique angle must assume a whitish shade depending upon the colour of the sky above. On the other hand, when waves appear, such whitish colour must give place to a colour growing more and more intense together with the growth of wave steepness and the increase of the energy amount of the inner diffused light from under the surface of the sea.

What is the origin of this quaint distribution of small ripples on the surface of the sea, which forms such a fantastic and at the same time an apparently fixed pattern?

On no account is it caused by the variations of the wind velocities, for the spectra of turbulent air currents over the sea vary very rapidly both in time and space, and cannot produce a pattern changing so slowly in the course of time. On the other hand, we can explain this inconstancy of space distribution of the ripples pretty well, assuming that it is caused by the presence of films consisting of active surface substances. These films appease the waves where the surface tension is low. The sections of the sea surface free from films are covered with small capillary waves, even when the velocity of the air motion above the sea is exceedingly small.

I succeeded in getting an indirect confirmation of this hypothesis in one of the bays of the Barentz Sea, where I happened to observe an extension of the film connected to the shores. Thei ncipient ebb-tide extended the film; all the stripes of the „moire“ proved to assume the form of tongues curved in the direction of the entrance of the bay. But to give a final judgement, a quantitative measurement, over and above a qualitative observation, was necessary: namely, the measurement of the surface tension and, as far as possible, in situ.

As concerns the surface tension measurements of pure sea water, the numerous investigations devoted to this problem have ascertained a connexion between the surface tension of pure sea water and its salinity. These measurements present no theoretical interest. On the other hand, the problem of the presence of the films within whose limits the surface tension presents considerable variations, is of much greater interest.

As I had not succeeded in finding any investigations devoted to this problem, I had to try many methods before I could find one permitting to determine the surface tension immediately upon the surface of the sea, in situ.

The origin of this method is very old; we owe the idea of this method to Gay-Lussac. But until now it has been applied only in laboratory conditions having nothing in common with those of the open sea. I mean the method of tearing away a lamina from the surface of the liquid investigated. This method is coldly received by some authors, for instance by Adam (3). But in our case (owing to the peculiar conditions of work on the sea) it seems to be the best.

I designed the first apparatus for immediate measurements under similar conditions at the Black Sea Hydrophysical Station. It was built by designer mechanician M. Čekarda and aspirant R. Ivanov. Its working principle is very simple.

A very light hollow cone C (Fig. 2, p. 496) with a base of 30 cm in diameter is lowered on the surface of the sea from a boat. The generatrix of the cone is inclined at the angle of 45°, quite sufficient for the immediate roll down of the water drops that might accidentally fall on the lateral surface of the cone. At the same time the apparatus floats perfectly on the surface of the sea and cannot be drowned like a simple plane plate. It is only necessary to see to it that the edges of the apparatus, especially at its base, are made with utmost care.

The ring placed at the vertex of the cone may be caught with a hook hung to a maximum dynamometer D calculated for forces up to 0.25 kg. With the gradual increase of the spring tension the base of the cone S will rise above the surface of the sea carrying along a certain column of water with the same base S and the growing height Z. At the moment of rupture, the extremities of the meniscus will be normal to the plane of the disk [as has been shown by Leduc and Sacerdote (4) as well as by Gallenkamp (5)]. At that moment the latter will be lifted to a certain critical height Z_0. The inferior part of the meniscus will smoothly merge in the horizontal surface of the water.

But in these conditions, as can be demonstrated on the grounds of the law of Laplace, the maximum height Z_0 may be very easily expressed in terms of the constant values of surface tension α and the water density δ, namely

$$Z_0 = \sqrt{\frac{2\alpha}{\delta}}. \qquad (1)$$

The force necessary for tearing away the apparatus from the water must counterbalance, firstly, the weight of the water column with height Z_0 and the base πR^2 and, secondly, the tension of the film applied to the circumference of the base $2\pi R$. In both expressions R means the radius of the cone base.

Consequently, on the basis of the correlation (1) and the above considerations, it is easy to show that the tearing force will be

$$f = \pi R^2 \sqrt{2\alpha\delta} + 2\pi R\alpha. \qquad (2)$$

All the values here are expressed in the CGS units. Of course, in practice it is easier to determine the scale of the dynamometer by suspending different weights and observing to what weight a certain extension of the spring corresponds. Then, using formula (2) it is easy to draw a graduating curve showing to what tearing force each position of the pointer on the scale corresponds. In order that the scale might embrace only the necessary range of the spring extensions (corresponding to the variation limits

of the surface tension), a certain initial tension is given to the spring of the dynamometer. It must be a little less than that necessary for tearing away the cone at the smallest value of surface tension existing in nature.

Experience has shown that the work with the above-described simple apparatus yields very good results. The determination of the surface tension of various pure liquids made by R. Ivanov has given sufficiently constant figures approaching those in the tables. An appreciable error may occur only if the tearing is done too quickly. Indeed, if the dynamometer is raised very rapidly, its spring is loaded not only with static forces subject to measurement, but also with the forces of inertia acting upon the lifted column of liquid and the apparatus cone itself.

Let the mass of the cone and the small movable parts of the apparatus be M and the mass of the liquid column m. The tearing away of the cone occurred in t seconds after the dynamometer began to rise, its spring having stretched for h cm. Then, as may be easily shown, the ratio (ζ) of the error to the value measured will be

$$\zeta = 100 \cdot \frac{M+m}{m} \cdot \frac{2h}{gt^2} \%. \qquad (3)$$

To be specific, the relative error for the first model of the apparatus designed at the Black Sea Hydrophysical Station was given by

$$\zeta = \frac{6}{t^2} \%.$$

Thus, in order to get correct results, it is necessary to see to it that the cone be torn away slowly and smoothly enough. It stands to reason that one can work on quiet days only, when the sea is calm. Swell does not impede measurements, however.

The determinations of surface tension on the sea made by me at the end of September of the current year led to the folloving curious results.

Place of observation		Surface tension
1) 2—3 km off the shore	Clear surface	73 dyne/cm
2) „ „ „ „ „	Within the limits of slight „pattern" seen on the surface . . .	50 „
3) „ „ „ „ „	Distinctly pronounced film left after the passage of a motor schooner	34 „
4) Close to the shore at the Simeis beach		22 „
5) Close to the shore at Katziveli (clear surface)		73 „

The temperature of the water was 19.5°. The salinity 22‰.

It may be seen that the pattern on the surface of the sea is really caused by the active surface film within whose limits the surface tension decreases at least to 50 dyne/cm (instead of 73 dyne/cm corresponding to clear surface). The surface tension decreases still more within the limits of a distinctly pronounced film left after the passage of a ship. Here the surface tension (34 dyne/cm) approaches the values corresponding to petroleum.

A quite exceptional decrease of surface tension is observed within the polluted zone of the beach (22 dyne/cm), where the phenomena of saponification are sure to influence the results.

In this connexion, it is interesting to note that even far from human dwelling and civilization an enormous amount of soap suds can arise on the surface of the sea. Thus, at the Murman coast I observed lumps of foam in the shape of parallelepipeds of about $50 \times 50 \times 100$ cm floating in bays.

In this case, the active surface substances analogous to saponin were those secreted by phucus and other seaweeds.

Thus, films consisting of active surface substances float on the surface of the sea everywhere. They either arise from organic life of the sea or are due to the bottom activities resulting in jets of oil sent up to the surface. Finally, they may be produced by man, i. e. ships leaving behind a long wake and collectors of sewage that pollute water near settlements. There is no doubt that these films must play an important role in the life of many planktonic organisms having breathing pipes. The Black Sea Hydrophysical Station is planning to investigate their importance. At the same station experiments are in progress for the purpose of determining the effect of artificial films (oil, etc.) capable of calming the waves.

Black Sea Hydrophysical Station.
Katziveli.

Received
9. I. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] В. В. Шулейкин. Изв. Инст. физики и биофизики, 1922, стр. 119. Idem. Физика моря, т. I, 417. [2] В. В. Шулейкин. Физика моря, т. I, стр. 419. [3] Neil Kensington Adam. Physics and Chemistry of Surfaces, p. 318, Oxford, 1930. [4] Leduc et Sacerdote. C. R., 134, p. 589, 1902; Journ. d. Phys., 1, p. 364, 1903. [5] Gallenkamp. Ann. d. Phys., 9, p. 475, 1902.

ХИМИЯ

И. Л. КНУНЯНЦ

О КОНДЕНСАЦИЯХ АЛИФАТИЧЕСКИХ ОКИСЕЙ С α-АМИНОПИРИДИНОМ

(*Представлено академиком А. Е. Фаворским 9 I 1935*)

В ряде подробно изученных Чичибабиным и мною реакций алкилирования α-аминопиридина [1] остался неисследованным вопрос алкилирования α-аминопиридина алифатическими окисями. Как было показано раньше Чичибабиным, разложение щелочью продуктов присоединения галоидных алкилов к α-аминопиридину, α- и γ-аминохинолинам ведет к образованию алкил-пиридониминов и алкил-хинолиниминов [2]. Механизм этой реакции предпочтительного образования алкилпиридониминов, может быть выражен 2 схемами.

1. Галоидный алкил присоединяется к азоту ядра с образованием галоидалкилата α-аминопиридина (I). При действии щелочи на последний, получается алкилпиридонимин.

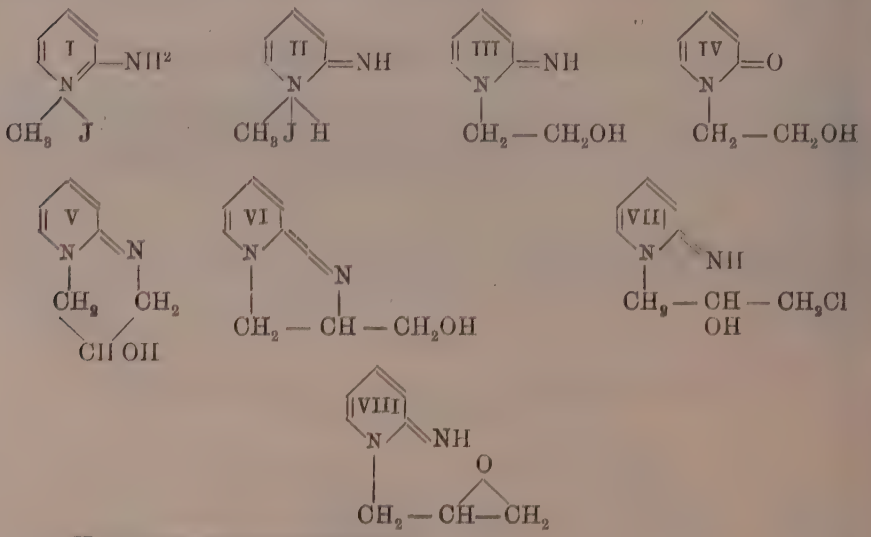
2. Аминопиридин, реагируя в пиридониминной форме, дает соль N-алкилпиридонимина (II).

Вопрос о том или другом течении реакции остается открытым. Реакция алкилирования окисями, относящаяся к реакциям присоединения к окисям веществ, содержащих активный водородный атом, может частично

осветить вопрос о состоянии α-аминопиридина в момент реакции. При взаимодействии α-аминопиридина с безводной окисью этилена, получается (β-оксиэтил) пиридонимин (III), который при гидролизе со щелочью образует (β-оксиэтил) пиридон (IV). Таким образом, факт образования N-производного говорит о наличии водородного атома у азота ядра, т. е. за пиридониминную форму в момент реакции. Водородный атом азота ядра должно считать за более активный, чем водород иминной группы.

С эпихлоргидрином α-аминопиридин образует один единственный 1, 2 дивиниленотетрагидро-боксипиримидин (V).

Из двух теоретически возможных направлений реакции, в результате которых могут получиться окси-метил-дигидропиримидазол VI и соединение V, нужно остановиться на пути, проходящем через промежуточный продукт VII и ведущем к 1, 2 дивиниленотетрагидро-боксипиримидину V. Путь через VIII к VI, повидимому, невозможен вследствие того, что имино-группа не способна к присоединению окисей, как показывает факт необразования ди(β-оксиэтил)пиридонимина при действии избытка окиси этилена на α-аминопиридин.



Исследование продолжается.

ЧАСТЬ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ

Конденсация окиси этилена с α-аминопиридином

60 г α-аминопиридина с темп. пл. 58° растворялись в 100 см³ метанола и к раствору добавлялась смесь 31 г безводной окиси этилена с 70 см³ метанола. Реакционная масса оставлялась стоять при комнатной температуре 2 дня и перегонялася в вакууме. При отгонке метанола и непрореагировавшего α-аминопиридина, нацело перегонялось окрашенное в парах в зеленый цвет, густое масло с темп. кип. 184—185° 17 мм.

По охлаждении в приемнике, масло закристаллизовывалось. Перекристаллизованный из абсолютного бензола продукт плавился при 112—

113°. (β-оксиэтил) пиридонимин расплывается в воде, растворяясь в последней во всех отношениях. Выход 24 г.

	Вычислено для $C_7H_{10}ON_2$	Найдено
0.1010 г вещества дали CO_2 — 0.2260 г, H_2O — 0.0655 г.	C — 60.79%	C — 60.01%
	H — 7.24	H — 7.20

Гидролиз (β-оксиэтил)пиридонимина

5 г основания растворялись в 25 см³ 10% раствора едкого натра и раствор кипятился на сетке с обратным холодильником до прекращения выделения аммиака (7—8 час.). По охлаждении масса насыщалась CO_2 и выпаривалась досуха в вакууме. Сухой остаток экстрагировался горячим хлороформом. По отгонке хлороформа, остаток закристаллизовывался. Полученное вещество перегонялось в вакууме (185° при 9 мм) и затем перекристаллизовывалось из абсолютного бензола. Бесцветные длинные иглы с темп. пл. 100°.

Оксиэтилпиридон хорошо растворим в воде и сравнительно легко в органических растворителях.

0.1507 г вещества дали CO_2 — 0.3346 г H_2O — 0.0870 г
0.1802 г вещества дали при 18° и 760 мм 11.9 см³ азота

Вычислено для $C_7H_9O_2N$	Найдено
C — 60.43%	C — 60.55%
H — 6.48 „	H — 6.41 „
N — 10.07 „	N — 10.34 „

Конденсация этилхлоргидрина с α-аминопиридином

10 г α-аминопиридина растворялись в 15 см³ абсолютного этилового спирта и к раствору приливалось 5.5 г этилхлоргидрина. После 2-дневного стояния к реакционной массе приливалось несколько см³ абсолютного бензола. Через 12 час. из раствора выкристаллизовывалось бесцветное кристаллическое вещество в длинных пластинах. Осадок отсасывался и перекристаллизовывался из абсолютного спирта. Продукт кристаллизуется в виде бесцветных крупных пластинчатых игл с темп. пл. 190°. Он очень легко растворим в воде, трудно в абсолютном спирте и не растворим в большинстве органических растворителей. Выход 7 г. Содержит ионный хлор.

0.1819 г вещества дали CO_2 — 0.3410 г, H_2O — 0.0986 г
0.1202 г вещества дали при 24° и 775 мм — 15.74 см³ азота

Вычислено для $C_9H_{10}ON_2HCl$	Найдено
C — 51.42%	C — 51.18%
H — 5.89 „	H — 6.06 „
N — 15.01 „	N — 14.95 „

Хлороплатинат желтые иглы с темп. пл. 215° с разлож.

0.1599 г вещества дали Pt — 0.0435 г

Вычислено для $2(C_8H_{10}ON_2) \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$	Найдено
Pt — 27.20%	Pt — 27.46%

Выделенное из хлоргидрата основание, густое масло при кипячении со щелочью аммиака не выделяется.

Лаборатория по исследованию и синтезу
растительных и животных веществ.
Академия Наук СССР. Москва.

Поступило
9 I 1935.

ÜBER KONDENSATION DER ALIPHATISCHEN OXYDE MIT α-AMINOPYRIDEN

Von I. KNUNJANZ

(*Vorgelegt von A. Favorskij, Mitglied der Akademie, d. 9. I. 1935*)

Unter den von Tschitschibabin und mir eingehend untersuchten Alkylierungsreaktionen des α-Aminopyridins (1) blieb die Alkylierung des α-Aminopyridins durch aliphatische Oxyde ununtersucht. Die Zersetzung der durch Addition von Halogenalkylen an α-Aminopyridin wie auch an α- und γ-Aminochinolin entstandenen Produkte mittels Alkalien führt, wie Tschitschibabin früher gezeigt hat, zur Bildung von Alkylpyridoniminen und Alkylchinoliniminen (2). Der Mechanismus dieser Reaktion der bevorzugten Bildung von Alkylpyridoniminen lässt sich durch zwei Schemen wiedergeben.

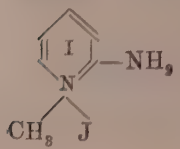
1. Das Halogenalkyl wird an den Stickstoff des Kerns unter Bildung eines Halogenalkylats des α-Aminopyridins (I) addiert. Bei Einwirkung von Alkali auf letzteres entsteht das Alkylpyridonimin.

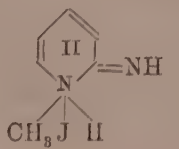
2. Das Aminopyridin tritt in Form von Pyridonimin in Reaktion und liefert hierbei ein Salz des *n*-Alkylpyridonimins (II).

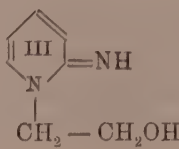
Die Frage über den einen oder den anderen Verlauf der Reaktion bleibt offen. Die Alkylierung durch Oxyde lässt sich als eine Reaktion auffassen, bei der an die Oxyde Stoffe mit einem aktiven Wasserstoffatom addiert werden, und kann als solche teilweise zur Beleuchtung der Frage über den Zustand des α-Aminopyridins bei der Reaktion herangezogen werden. Bei Einwirkung von α-Aminopyridin auf wasserfreies Äthylenoxyd entsteht (β-Oxyäthyl) Pyridonimin (III), welches durch Alkali hydrolytisch gespalten wird und (β-Oxyäthyl) Pyridon (IV) liefert. Die Tatsache der Bildung eines N-Derivaten spricht somit für das Vorhandensein eines Wasserstoffatoms am Stickstoff des Kerns, d. h. für die Pyridomininform im Moment der Reaktion. Dem am Stickstoff des Kerns gelagerten Wasserstoffatom muss eine grössere Aktivität zugeschrieben werden, als dem Wasserstoff der Imingruppe.

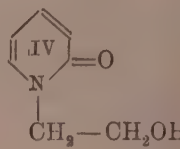
Mit Epichlorhydrin bildet das α-Aminopyridin nur eine einzige Verbindung — das 1, 2 Divinylentetrahydro-5oxypyrimidin (V).

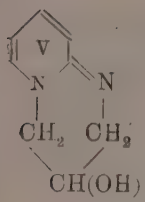
Von den zwei theoretisch möglichen Richtungen der Reaktion, welche die Oxymethyldihydropyrimidazol V und Substanz V ergeben können, musste man den Weg einschlagen, der über das Zwischenprodukt VII zu 1, 2 Divinylentetrahydro 5oxypyrimidin V führt. Der Weg über VIII zu VI ist offenbar unmöglich, da die Iminogruppe nicht fähig ist, Oxyde zu addieren, wie das aus der Tatsache hervorgeht, dass bei Einwirkung von überschüssigem „Äthylenoxyd auf α-Aminopyridin kein Di(β-Oxyäthyl)pyridonimin entsteht.

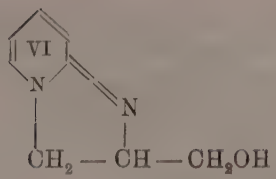


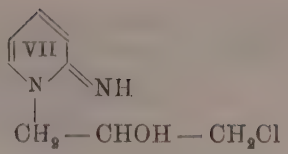


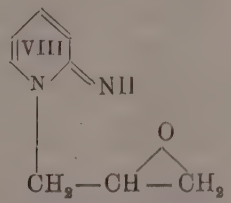












Die Untersuchung wird fortgesetzt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Kondensation des Äthylenoxyds mit α-Aminopyridin

60 g α-Aminopyridin (Schmelzpunkt 58°) wurden in 100 cm³ Methanol aufgelöst und der Lösung sodann ein Gemisch von 31 g wasserfreiem Äthylenoxyd mit 70 cm³ Methanol hinzugefügt. Die Reaktionsmasse liess man darauf 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen und destillierte sie unter Vakuum. Nach Abtreiben des Methanols und des nicht in Reaktion getretenen Anteils des α-Aminopyridins liess sich ein in Dämpfen grüngefärbtes, dickflüssiges Öl, dessen Siedetemperatur bei 184—185° 17 mm lag, glatt überdestillieren.

Nach Abkühlen in der Vorlage erstarrte das Öl zu Kristallen. Aus absolutem Benzol umkristallisiert, war das Produkt bei 112—113° schmelzbar. Das (β-Oxyäthyl)pyridonimin zerfliesst in Wasser und löst sich darin in beliebigem Verhältnis auf. Ausbeute 24 g.

Analyse. Einwage 0.1010 g; CO_2 — 0.2260 g, H_2O — 0.0655 g

Berechnet für $C_7H_{10}ON_2$	Gefunden
C — 60.79%	C — 60.01%
H — 7.24 „	H — 7.20 „

Hydrolyse des (β-Oxyäthyl)pyridonimins

5 g der Base wurden in 25 cm³ einer 10-igen Ätznatronlösung aufgelöst, worauf man die Lösung am Rückflusskühler bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung kochen liess (7—8 Stunden). Nach Abkühlen wurde die Masse mit CO_2 gesättigt und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der trockene Rückstand wurde mit heissem Chloroform aufgenommen. Nach Abdestillieren des Chloroforms kristallisierte sich der Rückstand aus. Der erhaltene Stoff wurde sodann im Vakuum ($185°_{9\,mm}$) destilliert und hernach aus absolutem Benzol umkristallisiert.

Farblose, längliche Nadeln, schmelzend bei 100°.

(Oxyäthyl)pyridon ist in Wasser leicht löslich. Verhältnismässig leicht lässt es sich auch in organischen Lösungsmitteln lösen.

Analyse. Einwage — 0.1507 g; CO_2 — 0.3346 g; H_2O — 0.0870 g.
„ — 0.1802 g; es wurden bei 18° und 760 mm Druck 11.9 cm³ Stickstoff ermittelt

Berechnet für $C_7H_9O_2N$	Gefunden
C — 60.43%	C — 60.55%
H — 6.48 „	H — 6.41 „
N — 10.07 „	N — 10.34 „

Kondensation von Epichlorhydrin mit α-Aminopyridin

10 g α-Aminopyridin wurden in 15 cm³ absoluten Äthylalkohol aufgelöst und die Lösung mit 5.5 g Äthylchlorhydrin versetzt. Nach 2-tägigen Stehen wurden mehrere Kubikzentimeter absoluten Benzols zur Reaktionsmasse hinzugefügt. Nach 12 Stunden fiel aus der Lösung ein farbloser, kristallinischer Stoff in länglichen Lamellen aus. Der Niederschlag wurde hierauf abgezogen und aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Das Produkt kristallisierte sich in Form von farblosen, grossen lamellenartigen Nadeln, die bei 190° schmolzen. Es ist in Wasser leicht, in absolutem Alkohol schwer und in den meisten organischen Lösungsmitteln gar nicht löslich. Ausbeute — 7 g. Enthält Cl'.

Analyse. Einwage — 0.1819 g; CO_2 — 0.3410 g; H_2O — 0.0986 g.
„ — 0.1202 g lieferte bei 24° und 775 mm Druck 15.74 cm³ Stickstoff

Berechnet für $C_8H_{10}ON_2 \cdot HCl$	Gefunden
C — 51.42%	C — 51.13%
H — 5.89 „	H — 6.06 „
N — 15.01 „	N — 14.95 „

Das Chlorplatinat lieferte gelbe, bei 215° unter Zersetzung schmelzende Nadeln.

0.1599 g der Substanz lieferte Pt — 0.0435 g

Berechnet für $2(C_8H_{10}ON_2) \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$	Gefunden
Pt — 27.20%	Pt — 27.46%

Die aus dem Chlorhydrat ausgeschiedene Base — ein dickflüssiges Öl — entwickelt bei Kochen mit Alkali kein Ammoniak.

Laboratorium für Erforschung und Synthese
pflanzlicher und tierischer Stoffe.
Akademie der Wissenschaften
der UdSSR. Moskau.

Eingegangen
d. 9. 1. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] Tschitschibabin und Knunjanz. B., 61, 427 (1928); B., 61, 2215 (1928); B., 62, 3053 (1929); B., 62, 3048 (1929); B., 64, 2839 (1931). [2] Tschitschibabin. ЖРФХО, 1921, 213.

В. Л. МОЛДАВСКИЙ и С. Е. ЛИВШИЦ

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

I. ХЛОРИРОВАНИЕ ИЗОМЕРОВ ГЕКСАНА И ОКТАНА ПРИ ПОМОЩИ ПЯТИХЛОРИСТОЙ СУРЬМЫ КАК МЕТОД ИХ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

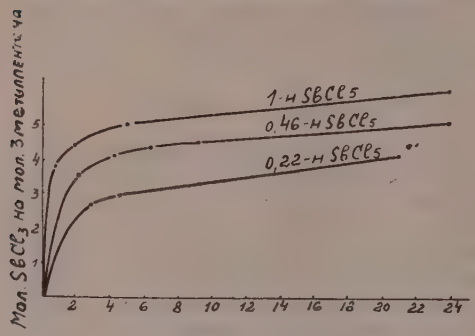
(*Представлено академиком А. Е. Фаворским 29 XI 1934*)

При изучении процесса изомеризации нормальных гексана и октана нам понадобилось выработать метод количественного определения небольших количеств изосоединений в смеси с нормальными углеводородами. С этой целью мы воспользовались методом Шаршмидта ([1]) — хлорирования посредством $SbCl_5$. Шаршмидт показал, что на холоду при действии $SbCl_5$ на нормальные предельные углеводороды, нафтены без боковых цепей и изопарафины с четвертичным углеродным атомом реакция хлорирования протекает чрезвычайно медленно. Изопарафины же и нафтены с боковыми цепями хлорируются $SbCl_5$ уже при комнатной t° с большой скоростью. Недостатком этого метода явилось то, что при хлорировании смесей изосоединений с нормальными углеводородами наблюдалось индуцированное хлорирование последних. Мы задались целью сделать этот метод пригодным для количественного определения небольших количеств изосоединений в смеси с нормальными парафинами. Для этого мы занялись изучением реакции хлорирования при помощи $SbCl_5$, контролируя расход последней путем титрования и работая с разбавленными растворами с целью избежать хлорирования нормальных углеводородов. В качестве растворителя для $SbCl_5$ был взят вначале CCl_4. Глубина хлорирования углеводорода определялась по количеству образовавшейся $SbCl_3$, определение которой проводилось титрометрически по Джиори ([2]). Титр исходного раствора $SbCl_5$ определялся иодометрически по Szebelledi ([3]). Опыты хлорирования проводились на синтезированных нами: нормальном гексане, нормальном октане, 2-метилбутане, 2-метилпентане, 3-метилпентане, 2,3-диметилбутане, 4-метилгептане и 2,5-диметилгексане.

Опыты, проведенные с растворами $SbCl_5$ в CCl_4, показали, что приходится применять довольно крепкие растворы $SbCl_5$ (3—4 норм.), в противном случае хлорирование изогексанов протекает очень медленно. Применивши $CHCl_3$ в качестве растворителя, мы нашли, что $SbCl_5$ уже в 1—1.5 нормальном растворе в $CHCl_3$ легко хлорирует изогексаны. Нормальный гексан с такими растворами не реагировал при комнатной t° даже за 18 час., но в присутствии изомеров подвергался незначительному хлорированию. Во избежание последнего, мы поставили опыты с еще более разбавленными растворами $SbCl_5$ (0.5 норм.), но оказалось, что в таких растворах реакция не всегда начиналась одинаково быстро и что в некоторых случаях для этого требовалось продолжительное время. После длительных поисков в различных направлениях удалось выяснить, что причина кроется в некоторой влажности растворов и что если работать с предварительно подсушенными растворами $SbCl_5$ в хлороформе, то реакция протекает без отказа даже в еще более разбавленных растворах (0.2—0.3 норм.).

Проведенные опыты показали, что лучше всего сушить растворы над P_2O_5, и потому дальнейшие опыты проводились в присутствии не-

больших количеств P_2O_5. При этом оказалось, что при хлорировании не наблюдалось выпадения осадка (комплекс, состоящий из продуктов хлорирования и $SbCl_5$), как это наблюдается в случае неподсушенных растворов и как это описано у Шаршмидта при хлорировании неразбавленной пятихлористой сурьмой. Отсутствие осадков сильно облегчило изучение процесса хлорирования. Было проведено изучение влияния на скорость хлорирования изомерных гексанов и октанов: концентрации $SbCl_5$, строения изосоединений, времени и температуры.

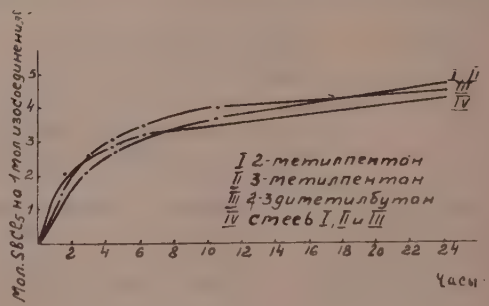


Фиг. 1. — Abb. 1.

На фиг. 1 показано влияние концентрации раствора $SbCl_5$ на глубину хлорирования 3-метилпентана в присутствии P_2O_5. Все опыты проводились при комнатной температуре и молярном соотношении $SbCl_5$ к углеводороду — 12 : 1.

На фиг. 2 изображено влияние строения изогексанов на глубину хлорирования. Опыты проводились с 0.22 норм. раствором $SbCl_5$ в $CHCl_3$ в присутствии P_2O_5, в отношении 12 моль $SbCl_5$ на 1 моль изосоединения. Результаты для отдельных изомеров получились очень близкие, особенно после нескольких часов, несмотря на наличие в 2,3-диметилбутане двух третичных углеродных атомов. Если учесть, что на опыт бралось всего 15—20 мг изосоединения, то колебания в глубинах хлорирования для различных изомеров лежат в пределах погрешности опыта.

Исследование действия $SbCl_5$ на нормальный гексан в присутствии P_2O_5 показало, что синтезированный нами гексан подвергался незначительно хлорированию, в особенности при действии растворов крепче 0,5 нормального. Однако, при хлорировании смеси гексана с его изомерами, общее количество израсходованной $SbCl_5$ не превышало суммы количеств $SbCl_5$, израсходованной для обоих компонентов в отдельности.



Фиг. 2. — Abb. 2.

Изучение хлорирования октана проводилось на норм. октане и его изомерах: 4-метилгептане и 2,5-диметилгексане. Опыты хлорирования октана и его изомеров показали те же закономерности, что и в случае изомеров гексана. Глубина хлорирования растет с увеличением концентрации $SbCl_5$ и не зависит от строения изомеров.

По сравнению с изогексанами, изооктаны хлорировались растворами $SbCl_5$ несколько медленнее.

Механизм хлорирования изосоединений при помощи $SbCl_5$ представляется нам в следующем виде: сначала $SbCl_5$ реагирует с водородом третичного углеродного атома, образующийся третичный хлорид в присутствии $SbCl_5$ легко отщепляет хлористый водород, к образовавшейся двойной связи присоединяется хлор с образованием дихлорида. От этого последнего вновь отщепляется HCl и вновь по двойной связи присоединяется хлор и т. д.

Так как реакция хлорирования углеводородов является экзотермической реакцией и для введения первого атома хлора требуется, повидимому, энергия активации, значительно превышающая потребную энергию для последующих реакций, то раз начавшаяся реакция не останавливается на первой стадии хлорирования, а идет дальше. Получающиеся в этом процессе активные молекулы хлоридов могут активировать находящиеся в смеси нормальные углеводороды и тем самым вызывать реакцию между последними и $SbCl_5$, как это наблюдал Шаршмидт. Нам это явление удалось свести к минимуму, благодаря проведению процесса в сильно разбавленных растворах. Для подтверждения высказанных нами взглядов были проведены опыты действия $SbCl_5$ на первичные продукты хлорирования — третичные хлориды. При этом оказалось, что эти последние хлорируются уже 0.1 норм. раствором $SbCl_5$ в CCl_4 и при этом расходуется 1 моль $SbCl_5$ на 1 моль хлорида, повидимому, согласно след. реакции:

$$R-\underset{\displaystyle R_1}{\overset{\displaystyle |}{CCl}}-CH_3 \xrightarrow{-HCl} R-\underset{\displaystyle R_1}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH_2 \xrightarrow{+SbCl_5} R-\underset{\displaystyle R_1}{\overset{\displaystyle |}{CCl}}-CH_2Cl$$

При действии же более крепких растворов $SbCl_5$, способных хлорировать углеводороды изостроения, на 1 моль третичного хлорида потреблялось 3—4 моли $SbCl_5$. На основе полученных результатов оказалось возможным выработать практический метод анализа смесей изомерных гексанов и октанов. Так как скорости хлорирования различных изомеров гексана или октана оказались фактически одинаковыми, то сравнивая глубину хлорирования какой-либо смеси с глубиной хлорирования взятого для контроля определенного раствора какого-либо изосоединения за одно и то же время, можно определить количество изосоединений в анализируемой смеси.

Ниже в таблице (стр. 513) приводятся результаты анализа, искусственно составленных смесей изосоединений.

Как видно из таблицы, во всех случаях получились достаточно хорошие результаты, если учесть весьма незначительные количества изосоединений, которые брались для анализа. В опыте № 6 была взята для анализа смесь изогексана и изооктана. При расчете по контрольному как изогексану, так и изооктану также получились удовлетворительные результаты.

Государственный институт
высоких давлений.
Ленинград.

Поступило
29 XI 1934.

CHEMIE.

ISOMERISATION VON KOHLENWASSERSTOFFEN

I. CHLORIERUNG DER HEXAN- UND OKTANISOMERE MITTELS ANTIMONPENTACHLORID ALS METHODE IHRER QUANTITATIVEN BESTIMMUNG

Von B. MOLDAVSKIJ und S. LIVSIC

(*Vorgelegt von A. Favorskij, Mitglied der Akademie, d. 29. XI. 1934*)

Beim Studium der Isomerisation der normalen Hexane und Oktane bedurften wir einer Methode zur quantitativen Bestimmung geringer Men-

gen von Isoverbindungen in Gemischen mit normalen Kohlenwasserstoffen. Zu diesem Zwecke benutzten wir das Verfahren von Schaarschmidt [1] — Chlorierung mit $SbCl_5$. Schaarschmidt hat gezeigt, dass bei Einwirkung von $SbCl_5$ auf normale Grenzkohlenwasserstoffe, Naphtene ohne Seitenketten und Isoparaffine mit quaternärem Kohlenstoffatom die Chlorierungsreaktion in der Kälte äusserst langsam verläuft. Dagegen lassen sich die Isoparaffine und Naphtene mit Seitenketten durch $SbCl_5$ schon bei Zimmertemperatur mit einer bedeutenden Geschwindigkeit chlorieren. Der Mangel dieses Verfahrens bestand darin, dass man bei der Chlorierung von Gemengen aus Isoverbindungen mit normalen Kohlenwasserstoffen eine induzierte Chlorierung der letzteren beobachtete. Wir stellten uns die Aufgabe, diese Methode zur quantitativen Bestimmung geringer Mengen von Isoverbindungen brauchbar zu machen. Wir traten zu diesem Zweck an das Studium der Chlorierungsreaktion mittels $SbCl_5$ heran, wobei wir den Verbrauch des letzteren durch Titration prüften und mit verdünnten Lösungen arbeiteten, um ein Chlorieren der normalen Kohlenwasserstoffe zu vermeiden. Als Lösungsmittel für $SbCl_5$ wurde zuerst CCl_4 verwandt. Der Chlorierungsgrad des Kohlenwasserstoffs wurde nach der Menge des gebildeten $SbCl_3$ bestimmt; letzteres wurde titrimetrisch nach Giori [2] ermittelt; das Titer der ursprünglichen $SbCl_5$-Lösung wurde jodometrisch nach Szebelledi [3] festgestellt. Die Chlorierungsversuche wurden an folgenden synthetisch von uns dargestellten Kohlenwasserstoffen vorgenommen: an normalem Hexan, normalem Oktan, 2-Methylbutan, 2-Methylpentan, 3-Methylpentan, 2,3-Dimethylbutan, 4-Methylheptan und 2,5-Dimethylhexan.

Die mit Lösungen von $SbCl_5$ in CCl_4 durchgeführten Versuche zeigten, dass ziemlich konzentrierte $SbCl_5$-Lösungen gebraucht werden müssen (3—4 norm.), da sonst die Chlorierung der Isohexane sehr langsam verläuft. Bei Verwendung von $CHCl_3$ als Lösungsmittel fanden wir, dass bereits 1—1.5 normale Lösungen von $SbCl_5$ in $CHCl_3$ die Isohexane genügend schnell chlorieren. Das normale Hexan trat bei Zimmertemperatur sogar nach 18 Stunden in keine Reaktion mit solchen Lösungen; in Gegenwart von Isomeren erfuhr es jedoch eine geringe Chlorierung. Um dieselbe zu vermeiden, führten wir Versuche mit noch verdünnteren $SbCl_5$-Lösungen (0.5 norm.) durch, aber es stellte sich heraus, dass in solchen Lösungen die Reaktion nicht immer gleich schnell begann und dass in manchen Fällen hierzu eine längere Zeit erforderlich war. Nach anhaltenden Forschungen in verschiedenen Richtungen konnte man feststellen, dass der Grund hierfür in einer gewissen Feuchtigkeit der Lösungen lag und dass die Reaktion in noch stärker verdünnten Lösungen (0.2—0.3 norm.) ungehemmt verläuft, wenn man mit vorher getrockneten Lösungen von $SbCl_5$ in Chloroform arbeitet.

Die angestellten Versuche zeigten, dass es am besten ist, die Lösungen über P_2O_5 zu trocknen; daher wurden die weiteren Versuche in Gegenwart geringer P_2O_5-Mengen durchgeführt. Hierbei zeigte es sich, dass bei der Chlorierung ein Niederschlag (ein aus Chlorierungsprodukten und $SbCl_5$ bestehender Komplex) nicht ausgefallen war, wie dies mit nicht getrockneten Lösungen der Fall ist und wie es von Schaarschmidt bei der Behandlung mit unverdünntem Antimonpentachlorid beschrieben wurde. Das Ausbleiben von Niederschlägen erleichterte erheblich das Studium des Chlorierungsprozesses. Es wurde der Einfluss folgender Faktoren auf die Chlorierungsgeschwindigkeit der isomeren Hexane und Oktane untersucht: Konzentration von $SbCl_5$, Struktur der Isoverbindungen, Versuchsdauer und Temperatur.

In Abb. 1 (S. 508) ist der Einfluss der Konzentration der $SbCl_5$-Lösung auf den Chlorierungsgrad des 3-Methylpentans in Gegenwart von P_2O_5 veranschaulicht. Alle Versuche wurden bei Zimmertemperatur und in einem molaren Verhältnis von $SbCl_5$ zum Kohlenwasserstoff 12:1 durchgeführt.

In Abb. 2 (S. 508) ist der Einfluss der Struktur der Isohexane auf den Chlorierungsgrad veranschaulicht. Die Versuche wurden mit einer 0.22 *n*-Lösung von $SbCl_5$ in $CHCl_3$ in Gegenwart von P_2O_5 bei einem Verhältnis von 12 Mol. $SbCl_5$ zu 1 Mol. Isoverbindung durchgeführt. Die für die einzelnen Isomere erhaltenen Ergebnisse kamen einander sehr nahe, besonders nach mehreren Stunden, obwohl im 2,3-Dimethylbutan zwei tertiäre Kohlenstoffatome vorhanden waren. Zieht man aber in Betracht, dass zum Versuche nur 15—20 mg Isoverbindung genommen wurden, so ersieht man, dass die Schwankungen des Chlorierungsgrades bei verschiedenen Isomeren im Bereich der Versuchsfehler liegen.

Die Untersuchung der Einwirkung von $SbCl_5$ auf das normale Hexan in Gegenwart von P_2O_5 erwies, dass das von uns synthetisch dargestellte Hexan eine unbedeutende Chlorierung erfuhr, namentlich bei Einwirkung einer stärkeren Lösung als 0.5 *n*.

Wurde jedoch ein Gemisch aus Hexan und seinen Isomeren chloriert, so übertraf die Gesamtmenge des verbrauchten $SbCl_5$ nicht die Summe der $SbCl_5$-Mengen, die für die beiden einzelnen Komponenten verbraucht worden waren.

Die Chlorierung des Oktans wurde an normalem Oktan und seinen Isomeren: 4-Methylheptan und 2,5-Dimethylhexan vorgenommen. Die mit Oktan und seinen Isomeren durchgeführten Versuche zeigten die gleichen Gesetzmässigkeiten, wie bei den Isomeren des Hexans.

Der Chlorierungsgrad steigt mit der Zunahme der $SbCl_5$-Konzentration und ist nicht von der Struktur der Isomere abhängig.

Im Vergleich zu den Isohexanen verläuft die Chlorierung der Isooktane mit $SbCl_5$-Lösungen etwas langsamer.

Der Mechanismus der Chlorierung der Isoverbindungen mittels $SbCl_5$ gestaltet sich folgendermassen: zuerst tritt $SbCl_5$ mit dem Wasserstoff des tertiären Kohlenstoffatoms in Reaktion; das sich bildende tertiäre Chlorid spaltet in Gegenwart von $SbCl_5$ leicht Chlorwasserstoff ab, und an die entstandene Doppelbindung wird Chlor unter Bildung von Dichlorid addiert. Von dem letzteren wird wiederum HCl abgespalten und an die Doppelbindung abermals Chlor addiert u. s. w.

Da die Chlorierung der Kohlenwasserstoffe eine exothermische Reaktion ist und das Einführen des ersten Chloratoms offenbar eine Aktivierungsenergie erfordert, welche die für die darauffolgenden Reaktionen erforderliche Energie übertrifft, so hört die einmal begonnene Reaktion nicht im ersten Stadium der Chlorierung auf, sondern verläuft weiter. Die aktiven Chloridmoleküle, welche sich in diesem Prozesse gebildet haben, können die in dem Gemisch vorhandenen normalen Kohlenwasserstoffe aktivieren und dadurch eine Reaktion zwischen den letzteren und $SbCl_5$ — wie dies Schaarschmidt beobachtet hat — hervorrufen.

Wir führten den Prozess in stark verdünnten Lösungen durch, und es gelang uns infolgedessen diese Erscheinung auf ein Minimum zu bringen. Zur Bekräftigung der von uns geäusserten Ansichten wurden Versuche durchgeführt, welche die Einwirkung von $SbCl_5$ auf die primären Chlorierungsprodukte — die tertiären Chloride — feststellen sollten. Es erwies sich, dass letztere schon durch eine 0.1 *n*-Lösung von $SbCl_5$ in

CCl_4 chloriert werden und dass hierbei pro 1 Mol Chlorid 1 Mol $SbCl_5$ offenbar nach folgender Reaktion verbraucht wird.

$$R-CCl-CH_3 \xrightarrow{HCl} \underset{R_1}{\overset{|}{R-C}}=CH_2 \xrightarrow{SbCl_5} R-\underset{R_1}{\overset{|}{CCl}}-CH_2Cl$$

Bei Einwirkung von konzentrierteren $SbCl_5$-Lösungen, die imstande sind Isokohlenwasserstoffe zu chlorieren, wurden pro 1 Mol tertiären Chlorids 3—4 Mole $SbCl_5$ verbraucht. Die erzielten Ergebnisse ermöglichten uns eine praktische Methode für die Analyse eines Gemisches von isomeren Hexanen und Oktanen auszuarbeiten. Da die Chlorierung der verschiedenen Isomeren des Hexans bzw. Oktans sich in Wirklichkeit gleich schnell vollzog, so lässt sich die Menge der Isoverbindungen in dem zu analysierenden Gemisch bestimmen, indem man den Chlorierungsgrad irgend eines Gemisches mit demjenigen Chlorierungsgrad vergleicht, den eine bestimmte zur Kontrolle genommene Lösung irgend einer Isoverbindung während derselben Zeit aufweist.

Die Isoverbindungen wurden auf folgende Weise bestimmt: in einen 25 cm^3 Messzylinder (1) wurden mit Hilfe einer Mikropipette 0.5 cm^3 Lösung irgend einer Isoverbindung in Oktan oder Hexan von ganz bestimmter Konzentration (5—10%) gebracht und in einen anderen Messzylinder (2) — 0.5 cm^3 der zu analysierenden Lösung. Sodann wurde in beide Zylinder eine bestimmte Menge von $SbCl_5$-Lösung (15—25 cm^3), je nach dem vermutlichen Isomerengehalt, eingeführt und mit etwas P_2O_5 überschichtet. Das als Lösungsmittel für $SbCl_5$ verwendete Chloroform wurde zunächst mit H_2SO_4, Na_2CO_3 und Wasser sorgfältig gewaschen und darauf über P_2O_5 getrocknet. Beide Zylinder wurden geschüttelt, und gewöhnlich began schon nach kurzer Zeit die Reaktion, die am Dunkelwerden der Lösung zu erkennen war. Nach Verlauf von 2—3 bzw. 4—6 Stunden wurden jedem Zylinder 3 cm^3 der Lösung entnommen, zur Titrierung in einen trocknen Kolben von 250 cm^3 gebracht und sodann mit 3 cm^3 Alkohol, 10 cm^3 Salzsäure (spez. Gewicht 1.19) und 60 cm^3 Wasser versetzt.

Die erhaltene Lösung wurde in Gegenwart von Methylorange mit einer 0.1 *n* $KBrO_3$-Lösung titriert, bis die Rosafärbung verschwand. Durch einen Kontrollversuch wurde die Menge von $KBrO_3$ (in cm^3) bestimmt, die für die entsprechende Menge der ursprünglichen $SbCl_5$-Lösung verbraucht worden war. Nach der bei der Titrierung verbrauchten Menge von $KBrO_3$ (unter Abzug des im Kontrollversuche verbrauchten $KBrO_3$) wurde die Menge des gebildeten $SbCl_3$ oder — was dasselbe ist — das beim Chlorieren verwendete $SbCl_5$ festgestellt.

Vergleicht man nun die Titrationsergebnisse, die die Proben aus beiden Zylindern während der gleichen Zeit ergaben, so kann man den Gewichtsprozent der in der untersuchten Lösung erhaltenen Isoverbindungen ermitteln. Stellte sich nach der Analyse heraus, dass in der ursprünglichen Lösung das Verhältnis von $SbCl_5$ zu den Isokohlenwasserstoffen weniger als 10—12 war, so wurde die Analyse mit einer geringeren Menge von Isoverbindungen wiederholt.

In der Tabelle sind die Ergebnisse der nach der oben beschriebenen Methode durchgeführten Analyse der künstlich hergestellten Gemische von Isoverbindungen veranschaulicht.

Versuchsnummer	Das für die Analyse genommene Gemisch	Kontroll-Lösung zur Berechnung	Isoverbindungen gefunden in %			
			2St.	3St.	4St.	6St.
1	5.0% 3,5-Dimethylhexan + 5.5% 4-Methylheptan in 0.5 cm³ des norm. Oktans	5% Methylheptan in 0.5 cm³ norm. Oktans	11.6	—	11.9	—
2	12.5% 2,5-Dimethylhexan + 12.5% 4-Methylheptan in 0.5 cm³ des norm. Oktans	5% Methylheptan in 0.5 cm³ norm. Oktans	28.3	—	28.0	—
3	10.0% 2,5-Dimethylhexan + 10.5% 4-Methylheptan in 0.6 cm³ des norm. Oktans	5% 2.5 Dimethylhexan in 0.6 cm³ norm. Oktans	—	18.6	—	21.4
4	4.8% 2,3-Dimethylbutan + 4.5% 2-Methylpentan in 0.5 cm³ des norm. Hexans	5.5% 2-Methylpentan in 0.5 cm³ norm. Hexans	—	9.0	—	8.8
5	10.0% 2,3-Dimethylbutan + 10.9% 2-Methylpentan in 0.5 cm³ des norm. Hexans	5.5% 2-Methylpentan in 0.5 cm³ norm. Hexans	—	19.7	—	19.5
6	4.5% 2,3-Dimethylbutan + 4.5% 4-Methylheptan in 0.6 cm³ des norm. Oktans	Kontrollvers. N 4 Kontrollvers. N 1	— —	9.5 7.8	— —	9.2 8.0

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, sind in allen Fällen befriedigende Resultate erzielt worden, wenn man die Geringfügigkeit der für die Analyse genommenen Mengen von Isoverbindungen in Betracht zieht. Bei dem Versuche 6 wurde zur Analyse ein Gemisch von Isohexan und Isooktan genommen.

Bei der Berechnung sowohl nach dem Kontroll-Isohexan als auch nach dem Kontroll-Isooktan waren die Ergebnisse befriedigend.

Institut für Hochdruck.
Leningrad.

Eingegangen
d. 29. XI. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] A. Schaarschmidt. ZS. angew. Chemie, **44**, 474 (1931); Petroleum, **28**, № 12. 1—4 (1932); Brennstoffchemie, **13**, 412 (1932); A. Schaarschmidt u. M. Marder. ZS. angew. Chemie, **46**. 151 (1933). [2] Giori. ZS. analyt. Chem., **32**, 415 (1893). [3] Szebelledi. ZS. analyt. Chem., **81**, 36 (1930).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Я. К. СЫРКИН и В. Г. ВАСИЛЬЕВ

СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ И КОЛИЧЕСТВО КАТАЛИЗАТОРА

(*Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 14 I 1935*)

В старой работе Бредига, Мюллера и Бернека (1), посвященной каталитическому разложению перекиси водорода платиновыми золями, есть

одно очень интересное наблюдение. Если взять золь одного приготовления и разбавлять его, то, естественно, скорость реакции понижается. Неожиданным является то, что если ввести в перекись водорода золь, концентрация которого понижена вдвое, иначе говоря, если ввести вдвое меньше коллоидных частиц, то константа скорости падает примерно втрое. Получается такая зависимость

$$K = Az^n \qquad (1)$$

где K — константа скорости, A — некоторая постоянная, z — концентрация золя, а n — число больше единицы.

В ряде опытов $n = 1.58$. Приведенная формула подтверждается в широком интервале концентраций. Меняя количество золя в отношении одного к десяти, получают рост константы в 42 раза с удовлетворительным выполнением формулы (1) во всей промежуточной области. Говорить об изменениии свойств при разбавлении вряд ли приходится. Речь идет о выдержанных, достаточно стабильных золях. Эти наблюдения интересны тем, что здесь осуществлены такие условия, когда точно известны соотношения количеств катализатора в двух параллельных опытах. Ибо совершенно ясно, что введя в то же количество перекиси два кубика золя, вместо одного, мы вдвое увеличиваем число частиц и получаем удвоенную каталитическую поверхность. Таким образом мы вправе ожидать двойной скорости.

Известную роль в указанном явлении могут играть систематические загрязнения, если они есть в перекиси или в воде.

Тогда при прибавлении в данный раствор большего количества золя, число отравленных мест на поверхности катализатора растет слабее чем концентрация платины. Пусть n — начальное количество молекул отравляющего вещества в единице объема, x — количество поглощенных на платине молекул яда; S — поверхность платины, V — объем раствора, a — площадка, которую занимает каждая молекула яда на поверхности. Тогда x как функция S выразится уравнением

$$K_1\left(n - \frac{x}{V}\right)(S - ax) = K_2 x. \qquad (2)$$

Если увеличивать концентрацию платины в небольшом интервале, может получиться эффект сверхпропорционального роста скорости. Но для большего интервала формула (2) не приводит к уравнению (1).

Представляет известный интерес проверить данные Бредига и его сотрудников на платине, нанесенной на твердый носитель.

Был приготовлен золь платины распылением по Сведбергу. Полученный золь содержал 0.0292 г Pt в литре. К 10 см³ такого раствора прибавлялось 2 г чистого силикагеля. Последний адсорбирует платину. Раствор осторожно выпаривается при постоянном перемешивании. Таким образом получался твердый катализатор. От полученного катализатора брались навески в 0.25, 0.5 и 1 г и прибавлялись к раствору перекиси.

Постоянное перемешивание — 500 об./мин. достигалось синхронным мотором. Реакция идет по адсорбционному уравнению, так что если рассчитать по мономолекулярному закону, то константа растет со временем.

Количество разложившейся перекиси определялось перманганатом. Ведя опыты при всех одинаковых условиях (за исключением количества катализатора, которое менялось), можно было определить отношение начальной константы скорости к количеству катализатора.

Было сделано пять серий опытов с катализаторами разного приготовления, получавшимися прибавлением 10, 20, 40, 80, 160 кубиков золя к 2 г силикагеля.

Серия состояла из опытов с 0.25, 0.5 и 1 г катализатора каждого приготовления.

Часть результатов дана в таблице.

Число cm^3 золя на 2 г геля Zahl der cm^3 Sol pro 2 g SiO_2-Gel	10		20		80		160	
Вес катализатора с носителем Gewicht des Katalysators mit Unterlage	0.5	1	0.25	1	0.25	1.0	0.5	1
Количество Pt в катализаторе в $г \cdot 10^3$	0.073	0.146	0.073	0.292	0.292	1.168	1.168	2.336
Gewicht des Pt in $g \cdot 10^3$								
Начальная константа 10^3 . . . Anfangskonstante 10^3	0.09	0.20	0.1	0.64	0.49	3.1	3.1	6.7
Константа / вес Pt	1.22	1.37	1.37	2.2	1.68	2.66	2.66	2.76
Konstante / Pt-Gewicht								

Можно сделать следующие предварительные выводы.

1) Чем больше концентрация платины на поверхности силикагеля, тем мономолекулярная константа быстрее растет с временем, т. е. реакция в большей степени подчиняется адсорбционному уравнению.

2) У слабых катализаторов начальные константы приблизительно пропорциональны количеству платины.

3) У более сильных катализаторов константа растет быстрее, чем количество платины. Это тот же эффект, который наблюдался Бредигом для золей.

4) Одно и то же количество платины распределенное на разном количестве силикагеля дает мало отличающиеся константы скорости. Это легко проверить на катализаторах разных серий. Повидимому, условия осаждения не меняются, когда на те же 2 г силикагеля осаждается 10 или 20 кубиков золя. Поверхность геля так велика, что места на ней хватает с избытком. Слипание большего количества коллоидных частиц происходит сравнительно редко.

Истолкование опытов Бредига и наших с платиновым золем на силикагеле, показывающих аномально большое увеличение скорости по сравнению с ростом количества катализатора, выходит из рамок обычных представлений. Можно думать, что реакция начинается на поверхности и затем переходит в объем, распространяясь цепями.

Аномальное ускорение возможно объясняется специфичностью цепного механизма. Отметим еще следующее. Фото-распад H_2O_2 имеет цепной характер. Температурный коэффициент фотореакции примерно тот же, что и темновой.

Цепная теория значительно расширила круг идей химической кинетики, охватив большое количество реакций. Заманчива мысль, что в некоторых случаях катализа цепи также могут играть известную роль. Это должно быть предметом дальнейшего детального исследования.

Институт им. Л. Я. Карпова.
Москва.

Поступило
14 I 1935.

REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT UND MENGE DES KATALYSATORS

Von J. SYRKIN und V. VASILJEV

(*Vorgelegt von A. Frumkin, Mitglied der Akademie, d. 14. I. 1935*)

In einer alten Arbeit von Bredig, Müller und Berneck (1), die katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxyd durch Platinsole behandelt, ist eine sehr interessante Beobachtung enthalten. Nimmt man ein Sol bestimmter Herkunft und verdünnt es, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit natürlich herabgesetzt. Unerwartet ist hingegen, dass die Geschwindigkeitskonstante auf etwa einen Drittel sinkt, wenn man die Konzentration des zugesetzten Platinsols auf die Hälfte herabsetzt, d. h. wenn man halb so viel Kolloidteilchen einführt. Es ergibt sich folgende Beziehung:

$$K = Az^n, \qquad (1)$$

wo K die Geschwindigkeitskonstante, A einen konstanten Faktor, z die Solkonzentration und n eine Zahl grösser als 1 bedeuten. In einer Reihe von Fällen war $n = 1.58$. Die angegebene Formel wurde für einen weiten Konzentrationsbereich bestätigt. Wenn man die Solkonzentration im Verhältnis von 1 : 10 verändert, so wächst die Konstante K auf ihren 42-fachen Wert an, wobei die Formel (1) im Zwischenbereich befriedigend erfüllt ist. Eine Änderung der Eigenschaften des Sols bei der Verdünnung kommt kaum in Frage, denn es handelt sich hierbei um ganz stabile Sole.

Diese Beobachtungen sind deshalb interessant, weil hier das Verhältnis der Katalysatorenmengen bei zwei Versuchen genau bekannt ist. Eine gewisse Rolle können dabei die in Wasser und Wasserstoffperoxyd systematisch vorhandenen Verunreinigungen spielen. Dann wächst bei Hinzufügen einer grösseren Katalysatormenge zu einer gegebenen Lösung di Zahl der vergifteten Stellen der Katalysatoroberfläche langsamer als die Konzentration des Platinsols. Es sei: n — die ursprüngliche Anzahl der Giftmoleküle pro Volumeneinheit, x die Anzahl der auf dem Platin adsorbierten Giftmoleküle, S die Platinoberfläche, V das Volumen der Lösung und a der Raumbedarf eines Giftmoleküls auf der Katalysatoroberfläche. Dann ist:

$$K_1\left(n - \frac{x}{V}\right)(S - ax) = K_2 x. \qquad (2)$$

Wenn man die Platinkonzentration nur in engen Grenzen steigert, so kann sich unter Umständen ein supraproportionales Anwachsen der Geschwindigkeit einstellen. Bei grösserem Konzentrationsbereich jedoch führt Formel (2) nicht zur Gleichung (1). Es ist von Interesse, die Ergebnisse von Bredig und seinen Mitarbeitern an Platin zu prüfen, das auf eine feste Unterlage aufgetragen ist.

Es wurde ein Platinsol durch Zerstäubung nach Svedberg hergestellt, enthaltend 0.0292 g Pt pro Liter. Zu 10 cm³ dieser Lösung wurden 2 g reines Silicagel hinzugefügt, welches das Platin adsorbierte. Nun liessen wir die Lösung unter ständigem Rühren verdampfen und erhielten so einen festen Katalysator. In 3 Parallelversuchen wurden 0.25 bzw. 0.5 bzw. 1 g dieses Katalysators zur Wasserstoffperoxydlösung hinzugefügt.

Ein gleichmässiges Durchrühren (500 Umdrehungen pro Min.) liess sich mit Hilfe eines Synchronmotors erreichen. Die Reaktion verläuft nach der Adsorptionsgleichung, sodass die Geschwindigkeitskonstante mit der Zeit wächst, wenn man sie nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen berechnet.

Die Menge des zersetzten Peroxyds wurde durch Titration mit Permanganat bestimmt. Wir führten die Reaktion mit verschiedenen Katalysatormengen unter sonst gleichen Bedingungen durch und berechneten das Verhältnis der Anfangskonstante zur Platinmenge. Es wurden 5 Katalysatoren durch Hinzufügung von 10, 20, 40, 80 bzw. 160 cm^3 Platinsol zu je 2 g Silicagel hergestellt und mit jedem eine Versuchsreihe mit 0.25, 0.5 und 1 g durchgeführt. Ein Teil der Ergebnisse ist in der Tabelle (S. 515) angeführt.

Hieraus lassen sich folgende vorläufige Schlüsse ziehen:

1) Je grösser die Platinkonzentration an der Oberfläche des Silicagels ist, desto schneller wächst die monomolekular berechnete Konstante mit der Zeit, d. h. um so genauer folgt die Reaktion der Adsorptionsgleichung.

2) Bei schwachen Katalysatoren sind die Anfangskonstanten der Platinmenge ungefähr proportional.

3) Bei stärkeren Katalysatoren wächst die Konstante schneller als die Platinmenge. Das ist derselbe Effekt, den Bredig und seine Mitarbeiter an Platinsolen beobachtet haben.

4) Die gleiche Platinmenge gibt bei Verteilung auf verschiedene Silicagelmengen nur wenig verschiedene Geschwindigkeitskonstanten. Die Bedingungen, unter denen die Ausscheidung vor sich geht, ändern sich offenbar nicht, wenn man auf je 2 g Silicagel 10 bzw. 20 cm^3 Platinsol adsorbieren lässt. Die Gel-Oberfläche ist nämlich so gross, dass reichlich Platz für Solteilchen vorhanden ist. Eine Agglomeration der Kolloidteilchen auf der Gel-Oberfläche kommt verhältnismässig selten vor.

Die Deutung der Bredig'schen Versuche mit Soten so wie der unsrigen mit Platin an Silicagel, die eine abnorm grosse Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit im Verhältnis zur Zunahme der Katalysatormenge aufweisen, tritt aus dem Rahmen der üblichen Vorstellungen hinaus. Es ist denkbar, dass die Reaktion an der Oberfläche beginnt und sodann in den Raum übergeht, wo sie sich durch Kettenbildung ausbreiten kann. Die anomale Beschleunigung findet möglicherweise in Besonderheiten des Kettenmechanismus ihre Erklärung. Im Zusammenhang damit sei noch erwähnt, dass der photochemische Zerfall von H_2O_2 eine Kettenreaktion ist, deren Temperaturkoeffizient ungefähr der gleiche ist wie bei der Dunkelreaktion [2].

Die Kettentheorie hat den Ideenkreis der chemischen Kinetik beträchtlich erweitert, indem sie eine grosse Anzahl von Reaktionen umfasste. Es ist naheliegend anzunehmen, dass auch in einigen Fällen von Katalyse Ketten eine gewisse Rolle spielen durften. Diese Frage soll Gegenstand weiterer ausführlicher Untersuchungen werden.

Karpow-Institut für
physikalische Chemie.
Moskau.

Eingegangen
d. 14. I. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] Bredig, Müller u. Berneck. ZS. für phys. Chem., **31**, 258, 1899. [2] Сыркин и Годнев. Журн. физич. хим., **5**, 82, 1934.

М. УСАНОВИЧ

ОБ АНОМАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

(*Представлено академиком И. В. Гребенщиковым 1 XI 1934*)

Явление аномальной электропроводности, открытое в 1889 г. И. А. Каблуковым (1) на растворах HCl в изоамиловом спирте, состоит в том что с увеличением разведения раствора молекулярная (эквивалентная) электропроводность падает вместо того, чтобы, согласно требованию теории Аррениуса, повышаться.

В растворах, отличающихся этой основной аномалией, были отмечены и другие аномалии (напр., падение электропроводности с повышением температуры); эта область привлекла внимание ряда выдающихся исследователей. Вальден (2) выделил особую группу „аномальных электролитов", отнеся к ним вещества, которые по своему составу, строению и свойствам (в индивидуальном состоянии) не принадлежат к типичным электролитам, но при соответствующем подборе растворителя образуют проводящие растворы: в этих случаях аномальная электропроводность представляет обычное явление.

Накопление экспериментального материала по аномальной электропроводности вызвало и попытки теоретических обобщений в этой области. Так как установленные факты (в частности, отрицательный температурный коэффициент электропроводности) неизбежно приводили к представлению об образовании проводящих комплексов между растворенным веществом и растворителем, а аномалии находили себе качественное объяснение в распаде этих комплексов, то ряд авторов пытался построить и количественную теорию проводящих комплексов. Здесь необходимо отметить работы Плотникова (3), Стиля, Арчибальда и Мак-Интоша (4) и, наконец, Саханова (5), которому принадлежит наиболее полная и математически строгая теория.

Из положений, установленных Сахановым, для дальнейших рассуждений будут иметь значение следующие: 1) нормальная электропроводность характеризуется тем, что $\frac{d\mu}{dV} > 0$ и $\frac{d^2\mu}{dV^2} < 0$; 2) аномальная электропроводность в обычном ее понимании определяется тем, что в некотором интервале разведений $\frac{d\mu}{dV} < 0$, т. е. электропроводность падает с ростом разведения; 3) существует и иной тип аномальной электропроводности („скрытая аномалия"), отличающийся тем, что $\frac{d\mu}{dV} > 0$, но $\frac{d^2\mu}{dV^2}$ меняет знак, принимая на некотором участке кривой положительное значение; другими словами, „скрытая" аномалия состоит в том, что, при непрерывном возрастании электропроводности с разведением, самое возрастание не является замедленным на всем протяжении кривой.

Саханов отмечает, что изучение концентрированных растворов увеличивает число аномальных случаев и что введение понятия „скрытой" аномалии еще более расширяет эту область.

Аномальная электропроводность наблюдалась чаще всего в растворителях с малыми диэлектрическими постоянными. Установленное Вальденом эмпирическое правило $D\sqrt[3]{V_{min}} = \text{const}$ показывает, что в водных растворах минимум электропроводности должен приходиться на очень малые значения V, т. е. лежать в области очень высоких концентраций.

Действительно, А. И. Рабинович ([6]), которому принадлежит изучение электропроводности наиболее концентрированных водных растворов солей, показал, что и здесь наблюдается аномальная электропроводность.

При помощи очень остроумного приема, названного им „обращением“ кривых молекулярной электропроводности, А. И. Рабинович ([7]) раскрыл совершенно неожиданную причину возникновения аномальной электропроводности. „Обращение“ кривых состоит в том, что для расчета молекулярной электропроводности за электролит принимается то вещество, которое рассматривалось как растворитель, и, наоборот, прежний электролит принимается за растворитель. Применив „обращение“ к растворам H_2SO_4, HNO_3 и CH_3COOH в воде, т. е. приняв во всех этих случаях H_2O за электролит, Рабинович получил типично аномальные кривые.

Из этого был сделан общий вывод, что аномальная электропроводность „наступает во всех тех случаях, где при расчете молекулярного разбавления принимается за электролит не то вещество, которое в действительности распадается на ионы“.

Установив в системе $AsBr_3 — (C_2H_5)_2O$ аномальную электропроводность, я ([8]) обратил внимание на сходство моей аномальной кривой с „обращенной“ кривой молекулярной электропроводности системы $H_2O — H_2SO_4$; это сходство побудило меня „обернуть“ и мою кривую, причем получился парадоксальный результат: „обращенная“ кривая, рассчитанная на эфир, как на электролит, показала непрерывное возрастание электропроводности с разведением, т. е. оказалась как будто нормальной. Так как невозможно допустить электролитическую диссоциацию эфира, то из моих данных можно было заключить, что нормальный ход кривой не является доказательством правильности выбора электролита. В той же работе я поставил целью дальнейших исследований выяснение вопроса, какие собственно вещества являются электролитами в этой и других аналогичных системах.

Дальнейшие работы привели меня ([9]) к выводу, что с эфирами образуют проводящие растворы лишь те вещества, которые вступают с эфирами в комплексные соединения, причем электролитами здесь являются именно эти комплексы ([10]).

Найдя в температурном коэффициенте электропроводности свойство, позволяющее установить наличие соединений и их состав, я на довольно большом числе примеров показал существование проводящих комплексов. Эти работы привели меня ([11]) к выводу, что образование проводящих комплексов является необходимым условием для возникновения электропроводности растворов вообще. Независимо от меня, к тому же выводу пришел недавно Гласко ([12]) на основании собственных экспериментальных исследований.

Но если этот общий вывод правилен, то из него далее вытекает следующее: так как при расчете молекулярной (или эквивалентной) электропроводности почти всегда принимают за электролит не соединение между компонентами раствора, а один из компонентов, т. е. не то вещество, которое в действительности распадается на ионы, то, по Рабиновичу, мы должны ожидать появления аномальной электропроводности; следовательно, если образование проводящих комплексов является, как я полагаю, общим случаем, то столь же общим явлением должна была бы быть аномальная электропроводность, причем аномальные кривые должны получаться при расчете молекулярного разведения на любой из компонентов.

На первый взгляд казалось, что фактический материал говорит против этого моего вывода, так как название аномальной электропровод-

ности присвоено некоторой группе явлений именно в силу ее исключительности. Таким образом, получалось противоречие, ища выхода из которого я решил произвести „обращение“ молекулярной электропроводности в общем виде, применив его к уравнению Оствальда. При этом сразу же выяснилось чрезвычайно важное обстоятельство: нормальная кривая остается нормальной и при обращении ее.

В самом деле: мы имеем $\mu = kV = f(V)$ или в явном виде $\frac{k^2 V}{\mu\ (\mu - kv)} = C$. Подставляя вместо V новое разведение V_1, мы производим проективное преобразование гиперболы, выражающей закон Оствальда; кривая при этом пробразовании не изменяет своего порядка и остается гиперболой.

Следовательно, аномальная кривая при обращении также не может преобразоваться в нормальную кривую.

Этод вывод при всей его несомненности находится как-будто в противоречии с приведенными здесь фактическими данными, так как, с одной стороны, А. И. Рабинович получил типично аномальные кривые при обращении нормальных, с другой стороны я, а также В. С. Финкельштейн [13] и другие авторы показали, что при обращении аномальных кривых получаются нормальные кривые. Если, однако, внимательно разобрать приведенную мною систему $AsBr_3 — (C_2H_5)_2O$, то можно убедиться, что кривая, построенная в расчете на эфир, как на электролит, не является нормальной кривой, а представляет пример скрытой аномалии; при этом аномальная область сосредоточена в самом начале кривой (малые разведения, т. е. растворы, содержащие много эфира). Таким образом, удивительное превращение кривой в нормальную при заведомо неправильном выборе электролита нашло себе объяснение в том, что полученная „нормальная“ кривая в действительности оказалась скрыто аномальной. Такую же скрытую аномалию можно найти и в остальных случаях.

Далее, из положения, что нормальные кривые остаются такими же и при обращении, вытекает, что прием Рабиновича может с полным успехом применяться для обнаружения скрытой аномалии: если данная кривая, показывающая непрерывный рост с разведением нормальна, то и обращенная не должна быть аномальной. Если теперь еще раз вспомнить, что, как это показал А. И. Рабинович, даже кривая молекулярной электропроводности уксусной кислоты, служащая классическим примером нормальной кривой, преобразуется при обращении в аномальную, то мы приходим к выводу, что нормальных кривых вообще не существует. При этом речь идет не о количественных отступлениях от закона разведения, а о гораздо более значительном факте: все кривые оказываются „аномальными“, „аномалия“ обращается в общий и едва ли не единственный случай.

Таким образом, отмеченное противоречие между сделанным мною эмпирическим обобщением о проводящих комплексах, как общей причине возникновения электропроводности в растворах, и наличием нормальных кривых также отпадает: если электролитами являются во всех случаях соединения между компонентами раствора, то все кривые молекулярной электропроводности, рассчитанные на любой из компонентов, как на электролит, должны быть аномальными, что и имеет место в действительности.

Сибирский физико-технический институт.
Томск.

Поступило
1 XI 1934.

PHYSIK

ÜBER ANOMALE ELEKTRISCHE LEITFÄHIGKEIT

Von M. USANOVIČ (USSANOWITSCH)

(*Vorgelegt von I. Grebenščikov, Mitglied der Akademie, d. 1.XI.1934*)

Die von Kablukow (1) an Lösungen von HCl in Isoamylalkohol entdeckte anomale elektrische Leitfähigkeit besteht darin, dass mit zunehmender Verdünnung die molekulare bzw. äquivalente Leitfähigkeit sinkt, statt — entsprechend der Arrheniusschen Theorie — zu wachsen.

In den diese Anomalie aufweisenden Lösungen sind auch sonstige anomale Erscheinungen (wie z. B. eine mit der Temperatur abnehmende elektrische Leitfähigkeit) nachgewiesen worden; dieses Gebiet hat die Aufmerksamkeit hervorragender Forscher auf sich gelenkt. So hat Walden (2) eine besondere Klasse „abnormer Elektrolyte" ausgeschieden, die in bezug auf Zusammensetzung, Struktur uud Eigenschaften nicht zu den typischen Elektrolyten gehören, jedoch bei entsprechender Auswahl des Lösungsmittels leitende Lösungen bilden; in diesen Fällen stellt die anomale elektrische Leitfähigkeit eine übliche Erscheinung dar.

Die Anhäufung von experimentellem Material führte Versuchen dasselbe theoretisch zu erklären. Die festgestellten Tatsachen (u. a. der negative Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit) drängten zur Annahme der Bildung von leitenden Komplexen zwischen der gelösten Substanz und dem Lösungsmittel. Auf Grund dieser Annahme, durch welche die Anom lien auf einen Zerfall der Komplexe zurückzuführen wären, hat eine Reihe von Verfassern auch eine quantita ive Theorie der leitenden Komplexe aufzustellen versucht. Hierher gehören die Arbeiten von Plotnikow (3), Steele, Archibald und McIntosh (4) und Sachanow (5).

Die ausführlichste und mathematisch strengste ist die von Sachanow aufgestellte Theorie. Aus den Schlussfolgerungen dieses Autors kommt für die weiteren Überlegungen folgendes in Betracht: 1) Die normale Leitfähigkeit ist dadurch charakterisiert, dass $\frac{d\mu}{dV} > 0$ und $\frac{d^2\mu}{dV^2} < 0$ ist; 2) die anomale Leitfähigkeit (in üblicher Auffassung) wird dadurch bestimmt, dass in einem gewissen Verdünnungsbereich $\frac{d\mu}{dV} < 0$ ist, d. h. die elektrische Leitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung abnimmt; 3) es gibt noch einen anderen Typus der anomalen Leitfähigkeit („latente Anomalie"), dessen Eigentümlichkeit darin besteht, dass $\frac{d\mu}{dV} > 0$ ist, $\frac{d^2\mu}{dV^2}$ aber sein Vorzeichen ändert, indem es auf einer gewissen Kurvenstrecke positiv wird. Mit anderen Worten: die „latente" Anomalie besteht darin, dass bei stetigem Ansteigen der Leitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung die Steigerung nicht durchweg verlangsamt wird.

Sachanow weist darauf hin, dass durch die Erforschung der konzentrierten Lösungen und insbesondere durch die Einführung des Begriffes der „latente" Anomalie die Zahl der anomalen Fälle sich beträchtlich erweitert hat.

Die anomale Leitfähigkeit ist in Lösungsmitteln mit kleinen Dielektrizitätskonstanten am häufigsten beobachtet worden. Die von Walden aufgestellte empirische Regel $D\sqrt{V_{\min}} = \text{const}$ zeigt, dass in wässrigen Lösungen

die Minima der Leitfähigkeit auf sehr geringe V entfallen, d. h. im Bereich sehr hoher Konzentrationen liegen müssen.

A. I. Rabinowitsch (6), dem wir unsere Kenntnisse über die Leitfähigkeit der höchst konzentrierten wässerigen Salzlösungen verdanken, hat nachgewiesen, dass auch hier anomale Leitfähigkeit stattfindet. Dieser Forscher (7) hat mit Hilfe eines recht sinnreichen Verfahrens, das er als „Umkehrung" der Molarleitfähigkeitskurven bezeichnet, eine ganz unerwartete Ursache des Vorkommens der anomalen Leitfähigkeit entdeckt. Die „Umkehrung" der Kurven besteht darin, dass für die Berechnung der molaren Leitfähigkeit diejenige Substanz als Elektrolyt angenommen wird, die als Lösungsmittel betrachtet wurde. Indem A. I. Rabinowitsch die „Umkehrung" bei wässerigen Lösungen von H_2SO_4, HNO_3 und CH_3COOH anwandte, d. h. in allen diesen Fällen H_2O als Elektrolyt angenommen hat, erhielt er typische anomale Kurven. Daraus wurde von ihm die allgemeine Schlussfolgerung gezogen, dass die anomale Leitfähigkeit „in allen jenen Fällen zustande kommt, in welchen bei der Berechnung der molaren Verdünnung für das Elektrolyt nicht derjenige Stoff, angenommen wird, welcher in der Tat in Ionen gespaltet wird".

Nachdem ich für das System $AsBr_3 — (C_2H_5)_2O$ eine anomale Leitfähigkeit gefunden hatte, fiel mir die Ähnlichkeit meiner anomalen Kurve mit der „umgekehrten" Kurve der Leitfähigkeit des Systems $H_2O — H_2SO_4$ auf. Diese Ähnlichkeit veranlasste mich auch meine Kurve „umzukehren", was zu einem paradoxen Ergebnis führte und zwar: die auf Äther als Elektrolyt berechnete Kurve zeigte mit zunehmender Verdünnung einen stetigen Anstieg der Leitfähigkeit, d. h. schien einen normalen Verlauf zu haben. Da die Annahme einer elektrolytischen Dissoziation des Äthers unzulässig ist, dürfte aus meinen Untersuchungsergebnissen der Schluss gezogen werden, dass der normale Kurvenverlauf keineswegs einen Beweis der richtigen Auswahl des Elektrolyten liefert. In dieser Arbeit bezeichnete ich als eine Aufgabe weiterer Forschungen die Entscheidung der Frage, welche Stoffe eigentlich als Elektrolyte in diesem und in ihm analogen Systemen aufzufassen wären.

Weitere Untersuchungen führten mich (9) zum Schluss, dass leitende ätherische Lösungen bloss solche Substanzen bilden, welche mit Äther in komplexe Verbindungen eintreten, wobei gerade letztere die Rolle der Elektrolyte spielen.

Da, nach meinen Untersuchungen, der Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit das Vorhandensein von Verbindungen und deren Zusammensetzung festzustellen gestattet, habe ich an einer Anzahl von Beispielen die Existenz von leitenden Komplexen nachgewiesen. Daraus kam ich (11) zum Schluss, dass im allgemeinen die Bildung leitender Komplexe eine notwendige Bedingung für das Aufreten der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen sei. Zur gleichen Schlussfolgerung ist unabhängig von mir neuerdings Hlasko (12) auf Grund seiner experimentellen Untersuchungen gelangt.

Ist dieser allgemeine Schluss richtig, so darf aus demselben eine weitere Folgerung gezogen werden. Bei Berechnung der molaren bzw. äquivalenten elektrischen Leitfähigkeit nimmt man in der Regel als Elektrolyt nicht die Verbindung der Lösungskomponenten, sondern einen von denselben an, d. h. nicht denjenigen Stoff, welcher tatsächlich in Ionen zerfällt. Demgemäss müsste hier nach A. Rabinowitsch eine anomale elektrische Leitfähigkeit auftreten. Ist die Bildung von leitenden Komplexen — laut meiner Voraussetzung — ein allgemeiner Fall, so müsste auch

die anomale Leitfähigkeit eine allgemeine Erscheinung sein, wobei die anomalen Kurven bei Berechnung der molaren Verdünnung inbezug auf jeden einzelnen Komponenten auftreten müssen.

Auf den ersten Blick schien es, dass das Tatsachenmaterial gegen diese Schlussfolgerung spricht, da die anomale Leitfähigkeit eben infolge ihres Abweichens von der Regel als anomal bezeichnet wird. Um diesen Widerspruch aufzuklären, beschloss ich die „Umkehrung" der molaren Leitfähigkeit in allgemeiner Form durchzuführen, indem ich die Ostwaldsche Gleichung „umkehrte" habe. Hierbei wurde auf einmal ein wichtiger Befund erhoben: die „normale" Kurve bleibt auch bei Umkehrung normal.

Wir haben $\mu = kV = f(V)$, oder in expliziter Form $\frac{k^2 V}{\mu\,(\mu - kV)} = C$. Setzen wir statt V eine neue Verdünnung V_1, so führen wir eine projektive Umformung der das Ostwaldsche Gesetz ausdrückenden Hyperbel aus; bei einer derartigen Umformung ändert die Kurve ihre Ordnung nicht und bleibt eine Hyperbel.

Folglich kann die anomale Kurve bei „Umkehrung" gleichfalls nicht in eine normale Kurve verwandelt werden.

Dieser Schluss, der keinem Zweifel unterliegt, scheint mit dem oben angeführten Tatsachenmaterial in Widerspruch zu stehen, da einerseits A. Rabinowitsch typische anomale Kurven bei der Umkehrung von normalen erhielt, anderseits ich, so wie W. Finkelstein [13]) und andere Verfassern nachgewiesen haben, dass bei Umkehrung von anomalen Kurven sich normale ergeben. Jedoch zeigt eine sorgfältige Analyse meiner Data über das System $AsBr_3 — (C_2H_5)_2O$, dass die auf Äther als Elektrolyt bezogene Kurve nicht normal ist, sondern ein Beispiel der latenten Anomalie darstellt, wobei das anomale Bereich sich zu Anfang der Kurve konzentriert (geringe Verdünnungen, d. h. in bezug auf Äther höchst konzentrierte Lösungen). Somit findet die merkwürdige Umwandlung der Kurve in eine normale bei zweifellos falscher Auswahl des Elektrolyten eine Erklärung darin, dass hier eine scheinbar „normale", doch in der Tat latent anomale Kurve vorliegt, wie es auch in übrigen Fällen nachweisbar ist.

Aus dem Satze, dass normale Kurven auch bei Umkehrung normal bleiben, folgt ferner, dass das Verfahren von A. I. Rabinowitsch mit Erfolg zur Aufdeckung der latenten Anomalie angewandt werden kann; ist die Kurve, die mit zunehmender Verdünnung einen stetigen Aufstieg zeigt, normal, so muss auch die umkehrte Kurve nicht anomal sein. Ziehen wir weiterhin in Betracht, dass sogar die — als klassisches Beispiel einer normalen Kurve dienende — Kurve der molaren Leitfähigkeit der Essigsäure, wie es A. Rabinowitsch festgestellt hat, bei Umkehrung in eine anomale umwandelt wird, so gelangen wir zum Schluss: es gibt überhaupt keine normalen Kurven. Es handelt sich hier nicht um quantitative Abweichungen vom Verdünnungsgesetz, sondern um eine weit wichtigere Tatsache: alle Kurven erweisen sich als „anomale", d. h. die „Anomalie" wird zu einer allgemeinen Regel.

Der scheinbare Widerspruch zwischen meiner empirischen Verallgemeinerung, welche in den leitenden Komplexen die allgemeine Ursache der Entstehung der elektrischen Leitfähigkeit in Lösungen sieht, einerseits und dem Vorhandensein von normalen Kurven andererseits fällt also auch fort: Wenn nicht die Komponenten der Lösung, sondern bloss die Verbindungen dieser Komponenten als Elektro-

lyte aufzufassen sind, so müssen alle Kurven der auf jeden beliebigen Komponenten als Elektrolyt berechneten molaren Leitfähigkeit anomal sein, was tatsächlich der Fall ist.

Sibirisches physikalisch-technisches Institut.
Tomsk.

Eingegangen
d. 1. XI. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] I. Kablukow. ZS. phys. Ch., **4**, 429, 1889. [2] P. Walden. ZS. anorg. Ch., **29**, 371, 1902. ZS. phys. Ch., **43**, 388, 1903. [3] Р. А. Плотников. Исследования по электрохимии неводных растворов. Киев, 1908. [4] Steele, Archibald u. McIntosh. ZS. phys. Ch., **55**, 129, 1906. [5] A. Sachanow. ZS. phys. Ch., **83**, 129, 1913. [6] A. J. Rabinowitsch. ZS. phys. Ch., **99**, 338, 417, 1921. [7] A. Rabinowitsch. ZS. phys. Ch., **99**, 433, 1921. [8] ЖРФХО, **59**, 14, 1927. — ZS. phys. Ch., **124**, 427, 1926. [9] ZS. phys. Ch. A., **140**, 429, 1929. Тр. Сиб.-Техн. инст., **1** (3), 1, 1932. [10] Журн. общ. хим., **2**, 443, 1932. [11] Протоколы засед. Ленингр. научно-иссл. хим. общ., 1932, стр. 25; Тр. VI Менд. съезда (в печати). [12] Hasko. Bull. Ac. Sci. Crac. 336, 1932. [13] W. Finkelstein. ZS. phys. Ch., **121**, 46, 1926.

БИОХИМИЯ

К. СУХОРУКОВ, Е. КЛИНГ и Д. КЛЯЧКО

ОБ ОБРАЗОВАНИИ И РАСПРОСТРАНЕНИИ БИОСА

(*Представлено академиком А. А. Рихтером 28 XII 1934*)

Растительная клетка обладает большими возможностями синтеза самых разнообразных биокатализаторов: гормонов, витаминов, токсинов и др.

Все эти раздражители играют большую биологическую роль, и существование многих организмов без присутствия некоторых из них в питательных средах было бы невозможно.

В последние годы, наряду с выяснением химической среды, проделаны работы по выяснению условий образования некоторых биокатализаторов в растительной клетке. Это касается, главным образом, витаминов и гормонов.

Исследованиями мало затронут генезис необычайно широко распространенного биокатализатора — биоса. При широком распространении биоса трудно себе представить организм изолированным от этого раздражителя.

В сообщаемой работе мы представляем результаты наших исследований по распространению биоса и условиям его образования в зеленом растении.

В качестве экспериментальных объектов нами были взяты различные растительные представители, метод по определению биоса был взят „дрожжевой“, разработанный Вернером и Клинг[1].

Свет и образование биоса

Взяты проростки пшеницы, выращенные до образования двух листочков. Рост одних проростков — на свету, других — в темноте при одина-

ковых почвенных и температурных условиях. Листья срезаны, высушены при 80° С, после измельчения сделаны водные вытяжки 1:50 при постепенном нагревании до кипения. К засеянной дрожжами среде Гайдука добавлена вытяжка по 0.5, 1 и 1.5 см³ на 20 см³ среды. Подсчет прироста числа клеток сделан через сутки.*

Результаты представляем в таблице 1.

Таблица 1 — Table 1

Количество см³ вытяжки Quantity of extract in cm³	Этиолировано Etiolated		Зелено Green		Примечания Notes
	Количество дрожжевых клеток Number of yeast cells	Прирост Increase	Количество дрожжевых клеток Number of yeast cells	Прирост Increase	
0.0	10.5		10.5		Даны средние цифры дрожжевых клеток из 20 подсчетов для 1600 μ^3 среды Average numbers of yeast cells for 20 counts of 1600 μ^3 of medium
0.5	10.5	0.0	15.4	4.9	
1.0	10.6	0.1	16.0	5.5	
1.5	10.8	0.3	18.0	7.5	

В этиолированных растениях биоса исчезающе мало, световые дают вполне ясную реакцию.

Особенно яркие результаты мы получили при затенении водоросли *Nitella*. Два стеклянных сосуда с водопроводной водой заполнены хорошо ассимилирующей водорослью. Один сосуд поставлен на южное окно в светлой лабораторной комнате, другой — в темный шкаф; через 2 дня проведен учет биоса. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2 — Table 2

Количество см³ вытяжки Quantity of extract in cm³	*Nitella* затененная *Nitella* in the dark		*Nitella* на свету *Nitella* in the light		Примечания Notes
	Количество дрожжевых клеток Number of yeast cells	Прирост Increase	Количество дрожжевых клеток Number of yeast cells	Прирост Increase	
0.0	11.0		11.0		Подсчет как и в табл. 1. Same count as in Table 1
0.5	11.8	0.0	12.1	2.1	
1.0	11.1		14.1	3.0	
1.5	11.0		18.8	7.3	

* Подсчет при помощи счетной камеры Нейбауера.

Резкое обеднение биосом затененных водорослей, по нашему мнению, объясняется остановкой образования биоса в темноте и легким его вымыванием в среду.

Нахождение водорослей в почве, кроме обогащения ее органическим веществом, дает непрерывный источник диффундирующих раздражителей типа биоса, необходимых для многих представителей почвенной микрофлоры

Мы убедились, что образование биоса идет на солнечном свету, и в следующей постановке попытались выяснить влияние длины световой волны на этот синтез.

Проростки пшеницы в стадии двух листочков облучены красным светом и светом кварцевой лампы в различные сроки.* После облучения растения на 12 часов оставлены в темноте и затем проанализированы на содержание биоса.

Результаты представляем в табл. 3.

Таблица 3 — Table 3

Количество $см^3$ вытяжки Quantity of extract in cm^3	Не облученные Not exposed		1 час красного света Exposed for 1 hour to red rays		1½ часа красного света Exposed for 1½ hours to red rays		2 часа красного света Exposed for 2 hours to red rays		10 мин. у.-фиол. света Exposed for 10 min. to ultraviolet rays		20 мин. у.-фиол. света Exposed for 20 min. to ultraviolet rays		30 мин. у.-фиол. света Exposed for 30 min. to ultraviolet rays	
	Количество дрожжевых клеток Number of yeast cells	Прирост Increase	Количество дрожжевых клеток Number of yeast cells	Прирост Increase	Количество дрожжевых клеток Number of yeast cells	Прирост Increase	Количество дрожжевых клеток Number of yeast cells	Прирост Increase	Количество дрожжевых клеток Number of yeast cells	Прирост Increase	Количество дрожжевых клеток Number of yeast cells	Прирост Increase	Количество дрожжевых клеток Number of yeast cells	Прирост Increase
0.0	33		33		33		33	—	33		33	—	33	
0.5	—		35	2	38	5	33	0	99	66	78	45	93	60
1.0	—		37	4	—	—	36	3	121	88	119	86	108	75
1.5	49	16	44	11	47	14	43	10	—	—	114	81	132	99

Можно сказать с несомненностью, что образование биоса требует участия сильно преломляемых лучей.

Условия питания растения и образование биоса

По представлению Вильдье, биос относится к азотистым веществам основного характера. Нарэйянан (3) своими исследованиями не подтвердил предположения об основности биоса, но подтвердил вхождение азота в это вещество.

Исходя из предположений, указанных автором, мы испытали введение минеральных азотистых веществ в растение отдельно и в комбинации с глюкозой с учетом влияния на содержание биоса. Для этой цели срезанные зеленые листья пшеницы поставлены в растворы: 1% Am_3SO_4, 1% $NaNO_3$, 1% Am_2SO_4 + 1% глюкозы, 1% $NaNO_3$ + 1% глюкозы, 1% глюкозы и контроль вода.

На сменных растворах листья выдержаны на свету 4 суток и проанализировано содержание биоса.

* Облучения проведены в Физио-терапевтическом кабинете I Советской больницы г. Саратова.

Результаты приводим в таблице 4.

Таблица 4—Table 4

Количество см³ вытяжки Quantity of extract in cm³	Вода Water		$NaNO_3$		$AmSO_4$		$NaNO_3$ + глюкоза $NaNO_3$ + glucose		Am_2SO_4 + глюкоза Am_2SO_4 + glucose		Глюкоза Glucose	
	Количество дрожжевых клеток Number of yeast cells	Прирост Increase	Количество дрожжевых клеток Number of yeast cells	Прирост Increase	Количество дрожжевых клеток Number of yeast cells	Прирост Increase	Количество дрожжевых клеток Number of yeast cells	Прирост Increase	Количество дрожжевых клеток Number of yeast cells	Прирост Increase	Количество дрожжевых клеток Number of yeast cells	Прирост Increase
0.0	10.5		10.5		10.5		10.5		10.5		10.5	
0.5	21.1	10.6	10.8	0.3	29.0	18.5	11.0	0.5	19.3	8.8	18.0	7.5
1.0	26.4	15.9	10.5	0.0	45.4	34.9	13.6	3.1	25 7	15.2	32.6	12.1
1.5	28.0	17.5	10.8	0.3	45.7	35.2	13.6	3.1	39.0	28.5	28.7	18.2

Из таблицы видно, что усиленное питание готовым углеводом не усиливает образования биоса, нитратный азот резко снижает содержание биоса, аммиачный азот повышает, добавление глюкозы к источникам азота не изменяет их влияния на образование биоса.

Адсорбция биоса белком

В своей работе мы часто наблюдали явление исчезновения растворимого биоса из сред в присутствии белка и пептонов; при энзиматическом расщеплении белка биос вновь появляется в среде, и чем глубже идет распад, тем более среда обогащается биосом. Мы думаем, что биос в клетке частично адсорбирован белком и продуктом его неглубокого распада. Следующая постановка служит проверкой нашего предположения. Зеленые листья пшеницы растерты с водой, насыщенной серным эфиром. В одной порции эфир удален через 2 часа, и в вытяжке, прогретой при 100° С, определен биос; остальные порции растертых листьев оставлены для автолиза на 48 и 96 часов; после удаления эфира и прогревания в них также определен биос. Данные анализа представлены в табл. 5.

Отчетливо виден из приведенных цифр постепенный переход биоса в свободное состояние по мере хода автолиза. Аналогичная картина наблюдается и при лизировании животных тканей, что показано одним из нас (Клячко) при искании природы действующего начала животных лизатов (1).

Распространение биоса

Зеленое растение дает всему живому на земле энергию в виде готовых органических соединений, являющихся веществами пластическими в построении клеток и тканей, и ряд дополнительных веществ в виде разнообразных витаминов. Как показано Клячко (2), животные ткани всегда, в той или иной мере, богаты биосом, который получают от растений. Ткани травоядных более богаты биосом, чем ткани хищников. Растения

гетеротрофы также нуждаются в биосе и получают его от зеленого растения. Классическим примером служат дрожжи. Мы провели исследование по распространению биоса у ряда растительных представителей со включением и высших растений-паразитов.

Результат приводим в сводной табл. 6.

Таблица 5—Table 5

Количество см³ вытяжки Quantity of extract in cm³	Автолиз 2 ч. Autolysis during 2 hours		Автолиз 48 ч. Autolysis during 48 hours		Автолиз 96 ч. Autolysis during 96 hours	
	Количество дрожжевых клеток Number of yeast cells	Прирост Increase	Количество дрожжевых клеток Number of yeast cells	Прирост Increase	Количество дрожжевых клеток Number of yeast cells	Прирост Increase
0.0	5.4		5.4		5.4	
0.5	15.4	10.0	15.5	10.1	32 8	27.4
1.0	16.6	11.2	15.6	20.2	38.3	32.9
1.5	18.0	12.6	27.1	21.7	39.3	33.9

Таблица 6—Table 6

Растение Plant	Содержание биоса Bios content
1. Водоросль *Nitella* — Stonewort *Nitella*	Есть—Present
2. Водоросль затененная 2 суток—Stonewort *Nitella* kept in the dark for 2 days	Нет—Absent
3. Шампиньоны — Champignons	Много—High
4. Заразиха (*Orobanche cumana*)	Есть—Present
5. Корень подсолнечника, на котором паразитирует заразиха—Sunflower root infected with *Orobanche cumana*	Есть—Present
6. Повилика (*Cuscuta* sp.)	Много—High
7. Листья сирени, пораженные повиликой—Lilac leaves infected with *Cuscuta* sp.	Есть—Present
8. Гнездовка (*Neottia nidus avis*)	Есть—Present
9. Зародыши ячменя—Barley embryos	Очень много—Very high
10. Эндосперм ячменя—Barley endosperm	Нет—Absent

Цифры таблицы показывают широкую распространенность биоса в растительном мире. Интересный факт с зерновкой ячменя указывает на большую роль этого раздражителя в жизни клетки высшего растения.

Мы приходим к выводам, что раздражители типа биоса Вильдье широко распространены в живой природе. Образование биоса идет в зе-

леной клетке при участии сильно преломляемой части солнечного спектра. Вместе с остатками зеленых растений почва обогащается биосом, необходимым для многих организмов, лишенных способности его самостоятельно образовывать. Паразиты зеленых растений получают биос от растения-хозяина, накапливая его в своих клетках. Адсорбирование биоса белком меняет концентрацию растворимого биоса и приводит к его накоплению или исчезновению при изменениях состояния белка.

Поступило
28 XII 1934.

BIOCHEMISTRY

ON THE FORMATION AND DISTRIBUTION OF BIOS

By K. SUCHORUKOV, E. KLING, and D. KLIAČKO

(*Communicated by A. Richter, Member of the Academy, 28. XII. 1934*)

Plant cells possess great powers of synthesizing the most different biocatalysts: hormones, vitamins, toxins, etc.

All these stimuli play an important biological role. The existence of many organisms would be impossible without the presence of some of them in the nutrient media.

In recent years, on a line with the elucidation of the chemical medium, work has been done in elucidating the conditions of the formation of some biocatalysts in the plant cell. This mainly concerns vitamins and hormones.

Investigations have cast but scant light on the origin of the extremely wide-spread biocatalyst, the bios. In view of its wide distribution, it is difficult to imagine an organism free of the influence of this stimulus.

This paper contains the results of our investigations on the distribution of bios and the conditions of its formation in the green plant.

We used different plant representatives as our experimental objects. For identifying bios we used the „yeast" method developed by Verner and Kling (1).

Light and the Formation of Bios

Wheat seedlings at the two-leaf stage were selected. Part of them had been cultivated in the light, the others in the dark. The soil and temperature conditions in both cases were identical. The leaves were cut off and dried at 80° C, then pulverized, and aqueous extracts of 1 : 50 prepared by gradual heating till boiling. This extract was then added to Haiduk's medium inoculated with yeast, namely, 0.5, 1.0, and 1.5 cm^3 of extract per 20 cm^3 of medium. The count of the number of cells to determine the increase was made after 24 hours.*

The results are given in Table 1 (p. 525).

In etiolated plants bios is present in insignificant quantities, while those grown in the light give a quite distinct reaction.

We obtained exceptionnally dictinct results in our experiments with the stonewort *Nitella*.

* The count was effected by means of Neubauer's counting chamber.

Two glass vessels with tap water were filled with this stonewort of high assimilating powers. One vessel was placed on the south window of the laboratory and the other in a dark cupboard. Two days later the quantity of bios was determined.

Table 2 gives the results (p. 525).

We consider that the sharp decrease in bios content of *Nitella* in the dark is caused by the cessation of the formation of bios in the dark and by its being easily washed out into the medium.

The presence of algae in the soil not only enriches the soil with organic matter but also serves as a continual source of diffusing stimuli of the bios type necessary to many representatives of the soil microflora.

We are convinced that the process of bios formation proceeds in the sunlight. In the following experiment we made an attempt to determine the influence of the length of light waves on this synthetic process.

Wheat seedlings at the two-leaf stage were exposed to red light and to the light of a quartz lamp for various periods of time. After that the plants were kept for 12 hours in the dark. Then their bios content was analysed.

Table 3 shows the results (p. 526).

We can consequently state with certainty that highly refrangible rays are necessary for the formation of bios.

The Conditions of Plant Nutrition and the Formation of Bios

According to Vildier, bios belongs to nitrogenous substances of a basic character. The investigations of Narayanan [3] showed the assumption of the basicity of bios to be wrong, but confirmed the presence of nitrogen in this substance.

On the basis of this author's assumptions, we made the experiment of introducing mineral nitrogenous substances into the plant, separately and in combination with glucose, and of recording the resulting bios content. For this purpose, green leaves of wheat were cut off and placed in solutions: 1% Am_2SO_4, 1% $NaNO_3$, 1% Am_2SO_4 + 1% glucose, 1% $NaNO_3$ + 1% glucose, 1% glucose and water control.

The leaves were kept for 4 days in the light in the solutions and then their bios content was determined.

The results are shown in Table 4 (p. 527).

The figures show that increased nutrition with ready carbohydrate does not raise bios formation, nitrate nitrogen markedly lowers the bios content, ammonia nitrogen raises it, and the addition of glucose to the sources of nitrogen does not affect the bios formation.

The Adsorption of Bios by Protein

During our work we often observed the phenomenon of the disappearance of soluble bios from the media in the presence of protein and peptones. When protein decomposes under the action of enzymes, bios reappears in the medium, and the greater the decomposition of protein the higher the bios content in the medium.

We are of the opinion that bios within the cell is partly adsorbed by protein and the product of its superficial decomposition. The following experiment served to check our hypothesis. Green leaves of wheat were

ground with water saturated with sulphuric ether. From one batch the ether was eliminated 2 hours later and the bios content determined in the extract heated to 100° C. The other batches ot the ground leaves were allowed to undergo autolysis for 48 and 96 hours. After the elimination of the ether and heating, the bios content of these batches was also determined.

The results of the analysis are shown in Table 5 (p. 528).

The above figures clearly show the gradual liberation of bios during autolysis. The same occurs during the lysis of animal tissues, as has been shown by one of the present writers (Kliačko) during his search for the active principle of animal lysates [1].

Distribution of Bios

Green plants supply all life on earth with energy in the form of ready organic compounds serving as plastic material in the building up of cells and tissues, and with various supplementary substances in the form of vitamins. As Kliačko [2] has shown, animal tissues are always rich in bios, although to different degrees. They receive this bios from plants. The tissues of herbivorous animals are richer in bios than those of the Carnivora. Heterotrophic plants also need bios and receive it from green plants. Yeast is a classical example. We investigated the distribution of bios in a number of plant species including the higher parasitic plants.

The results are summarized in Table 6 (p. 528).

These figures show bios to be wide-spread in the plant world. The data for barley grain demonstrate the important role of this stimulus in the life of the cell of the higher plants.

We come to the conclusion that stimuli of the bios type are widely distributed in living organisms. The formation of bios proceeds in the green cell under the action of the highly refrangible part of the solar spectrum. The remains of green plants enrich the soil with bios necessary for many organisms lacking the power of its formation. The parasites of green plants receive it from the host and accumulate it in their cells. The adsorption of bios by protein modifies the concentration of soluble bios and leads either to its accumulation or its disappearance in accordance with the modifications in the state of the protein.

Received
28. XII. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] Вернер и Клинг. Тр. Ком. ирр. АН СССР, III, 1934. Verner and Kling. Trans. Irrig. Comm. Acad. Sci. USSR, III, 1934. [2] Клячко. Ученые записки Саратов. гос. унив., XI, вып. 1, 1934. Kliačko. Sci. Mem. Saratov State Univ., vol. XI, No 1, 1934. [3] Narayanan. Bioch. Journ., 24, 1930.

Н. М. ПРОКОПЕНКО

О НАХОДКАХ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ ОРТИТОВ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ СРЕДНЕЙ АЗИИ

(*Представлено академиком В. И. Вернадским 27 XII 1934*)

За последние два-три года накопился довольно значительный полевой материал по породообразующим ортитам Средней Азии. Ортит являющийся составной частью горных пород, т. е. представляющий породообразующий минерал, оказался далеко не таким редким минералом, как это можно было думать раньше. При внимательном просмотре материала

Ортитовые граниты X Ортиты в пегматитах

в полевых условиях и при более тщательной микроскопической обработке всюду стали находить ортит. Уже в настоящее время можно сказать, что в кислых изверженных породах Средней Азии ортит встречается часто, местами достигая более или менее значительной концентрации.

Генетически ортит Средней Азии, как и других мест, связан с породами кислой магмы — гранитами и гранодиоритами. Он концентрируется как в самих массивных породах, так и в остаточных расплавах (пегматитовые жилы).

Фактический материал, которым мы располагаем в распространении породообразующих ортитов в Средней Азии может быть сгруппирован следующим образом.

1. Южный склон Таласского Алатау. Летом 1934 г. ортитовые граниты были встречены мною на южном склоне Таласского Ала-

тау в бассейне р. Торкен. При маршрутных исследованиях по р. Торкен, при внимательном просмотре гранитов в них был установлен ортит в среднем течении р. Торкен, в 3 км выше кишлака Торкен. Развитые здесь граниты представляют собою более или менее краевую зону огромного гранитного и гранодиоритового батолита, залегающего в осевой части Таласского Алатау.

Ортитовые граниты, установленные по р. Торкен, тянутся в виде широтно вытянутой полосы, шириною около 2—2.5 км. Территориально эта полоса расположена между кишлаком Торкен и устьем бокового притока р. Торкен рч. Бордыгья. Развитые здесь граниты представляют собою розово-серые среднезернистые породы. Ортит образует в них таблитчатые идиоморфные выделения, достигающие 2—4мм по длинной оси. В пределах полосы распространения ортитовых гранитов (ширина ее 2—2.5 км) каждый образец гранита содержит несколько выделений ортита. Вокруг зерен ортита в полевом шпате и кварце видны мелкие радиальные трещинки.

В пределах полосы развития обогащенных ортитом гранитов встречаются не только розово-серые богатые ортитовыми выделениями граниты, но и более розовые их разности (фациальные изменения тех же гранитов), обедненные, а может быть и совершенно лишенные ортита. Розово-серые граниты часто переходят в розовые разности.

В области развития ортитовых гранитов пегматиты встречаются редко. Тип пегматитов высокотемпературный, письменной структуры. Мощность жил до 10 см. Ортит в них не обнаружен.

Представляется весьма вероятным, что полоса ортитовых гранитов продолжается из бассейна р. Торкен в восточном и западном направлениях. По крайней мере по р. Чичкан, расположенной в 30 км к западу, в одном из образцов гранита мною было найдено небольшое выделение ортита. В шлихах, собранных несколько западнее этого района по р. Узун-ахмат, обнаружено также присутствие ортита. Наконец ортит как акцессорный минерал был встречен в ряде шлифов В. А. Николаевым при микроскопической обработке гранитов с северного склона Таласского Алатау. Таким образом породообразующие ортиты не являются редкими в гранитах и гранодиоритах Таласского Алатау. Возраст гранитов этого района не является точно установленным, но по ряду имеющихся данных для сопредельных районов он может быть отнесен к каледонской орогении.

2. Джумгол-тау и район Сон-куля. В этих районах ортиты концентрируются в высокотемпературных пегматитах. Как породообразующий минерал в гранитах ортит в этом районе не констатирован, но нахождение его весьма вероятно. Довольно значительная концентрация ортитов встречается в пегматитах по р. Ой-таин в горах Джумгол-тау. Мощность встречающихся здесь пегматитов — до 35 см. Ортит образует в них довольно часто встречающиеся выделения, обычно 3—5 мм в диаметре. Концентрация ортитов здесь наиболее значительная из всех известных в Среднем Тянь-шане.

В Сон-кульском районе небольшие выделения ортитов диаметром 3—4 мм найдены в 1932 г. Э. Ф. Штейнвандом в письменных пегматитах.

При более детальных исследованиях весьма вероятно нахождение ортита, как породообразующего акцессорного минерала, так как редкие земли, давшие ортит в пегматитовые фазы процесса, вероятнее всего присутствуют, хотя и в малых количествах, и в гранитах.

3. Бассейн оз. Иссык-куль. Ортит констатирован как в гранитах, так и в пегматитах. В гранитах из бассейна р. Ак-су (Караколь-

ский район) при микроскопической обработке материала мною было встречено одно довольно крупное зерно ортита. Кроме того ортит образует выделения 3—5 мм в диаметре в письменных пегматитах верховья р. Джеты-огуз.

В более восточных частях хребта Терскей-Алатау по р. Баян-кол в 1932 г. геологом С. С. Шульцем были обнаружены ортитовые граниты, аналогичные Торкенским, но с более мелкими выделениями ортита. Ортитовые граниты образуют целую зону. Ортит величиною с булавочную головку равномерно рассеян в граните. Возраст гранитов с ортитами не является точно установленным, С. С. Шульц считает его варисцийским.

Кроме того надо отметить присутствие ортита в пегматитах сопредельного Хан-тенгринского района. Пегматиты с ортитом из этого района описаны Рихарцом. Материал был собран экспедицией Мерцбахера.

4. Район Кара-мазара в юго-западном Тянь-шане. В этом районе ортит является породообразующим минералом (данные геолога Лисовского).

Из приведенного фактического материала видно, что ортит в кислых породах Средней Азии является достаточно часто встречающимся минералом. Он то присутствует в виде единичных зерен в качестве акцессорного минерала, то образует особые ортитовые зоны гранитов, обогащенные этим минералом (Торкен, Кара-мазар, Баян-кол), то, наконец, концентрируется в пегматитовую фазу процесса (Джумгол-тау, Каракольский и Хан-тенгринский районы).

Ближайшей задачей в области исследования ортитов и вообще редкоземельных минералов в горных породах Средней Азии является микроскопическое и микрохимическое их изучение, исследование химического их состава, изучение присутствия в ортитах тория, попытки определения возраста ортитовых гранитов гелиевым методом, изучение плеохроичных ореолов вокруг зерен ортитов, выяснение районов распределения ортитов в Средней Азии и фаз процессов, в которые они концентрируются. Очень важным, не лишенным практического интереса, является выяснение присутствия тория в ортитовых выделениях.

Поступило
27 XII 1934.

GEOCHEMIE

FUNDE GESTEINBILDENDER ORTHITE IN DEN FELSARTEN MITTELASIENS

Von N. PROKOPENKO

(*Vorgelegt von V. Vernadskij, Mitglied der Akademie, d. 27. XII. 1934*)

Im Laufe der letzten 2—3 Jahre hat sich ein ziemlich bedeutendes Feldmaterial über die gesteinbildenden Orthite Mittelasiens angesammelt. Der Orthit als Bestandteil von Felsarten, d. h. als gesteinbildendes Material, hat sich als beiweitem kein so seltenes Mineral erwiesen, wie es früher angenommen wurde. Bei einer aufmerksamen Durchsicht des Materials im Felde und bei einer genaueren mikroskopischen Bearbeitung fand sich überall Orthit vor. Schon gegenwärtig kann man sagen, dass Orthit sich häufig in den sauren Eruptivgesteinen Mittelasiens antreffen lässt, wobei er stellenweise eine mehr oder weniger bedeutende Konzentration erreicht.

Genetisch ist der Orthit Mittelasiens, wie auch anderer Fundorte, mit den Gesteinen des sauren Magmas — den Graniten und Granodioriten

verbunden. Er konzentriert sich sowohl in den massiven Gesteinen selbst, als auch in den Restschmelzen (Pegmatitgänge).

Das auf die Verbreitung der gesteinbildenden Orthite in Mittelasien bezügliche Tatsachenmaterial kann in folgende Gruppen zusammengefasst werden:

I. Südabhang des Talass-Alatau. Im Sommer 1934 habe ich orthitische Granite auf dem Südabhange des Talass-Alatau im Becken des Flusses Torken angetroffen. Bei marschroutenmässigen Untersuchungen den Fluss Torken entlang wurde in den Graniten bei aufmerksamer Durchsicht Orthit festgestellt, und zwar am mittleren Lauf des Flusses Torken 3 km über dem Kischlak Torken. Die hier entwickelten Granite bilden eine mehr oder weniger am Rande gelegene Zone eines ungeheuren granitenen oder granodioritenen Batholiths, der sich im Achsengebiet des Talass-Alatau lagert.

Die am Flusse Torken festgestellten Orthite bilden einen in die Breite ausgezogenen Streifen von 2—2.5 km Breite. Territorial ist dieser Streifen zwischen dem Kischlak Torken und der Mündung der Bordygja, eines Nebenflusses des Torken, gelegen. Die hier entwickelten Granite bilden rosagraue mittelkörnige Gesteine. Der Orthit bildet darin tafelförmige, idiomorphe Ausscheidungen, die der Längsachse nach 2—4 mm erreichen. In den Grenzen des Verbreitungsstreifens der orthitischen Granite (seine Breite 2—2.5 km) enthält jede Granitprobe einige Orthitausscheidungen. Um die Orthitkörner herum sind im Feldspat und Quarz kleine radialverlaufende Spalten zu sehen.

In den Grenzen des Verbreitungsstreifens orthithaltiger Granite finden sich nicht nur rosagraue an Orthitausscheidungen reiche Granite vor, sondern auch ihre mehr rosafarbenen Abarten (faziale Veränderungen derselben Granite). Sie sind an Orthiten arm oder ganz frei von ihnen. Die rosagrauen Granite gehen oft in rosafarbene Abarten über.

Im Gebiet der Entwicklung der orthitischen Granite finden sich selten Pegmatite vor. Die Pegmatite gehören zu den Hochtemperatur- und Schriftstrukturtypen. Die Dicke der Gänge erreicht 10 cm. Orthite wurden darin nicht festgestellt.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich der Streifen der orthitischen Granite aus dem Becken des Flusses Torken ost- und westwärts fortsetzt. Ich habe wenigstens am Flusse Tschitschkan, 30 km weiter nach Westen, eine kleine Orthitausscheidung in einer Granitprobe gefunden. In den Schlichen, die westlich von diesem Rayon am Flusse Usun-Achmat gefunden wurden, wurde auch die Anwesenheit von Orthit nachgewiesen. Endlich wurde Orthit als akzessorisches Mineral in einer Reihe von Schliffen von N. A. Nikolajew bei der mikroskopischen Bearbeitung der Granite vom Nordabhange des Talass-Alatau gefunden. Somit sind gesteinbildende Orthite in den Graniten und Granodioriten des Talass-Alatau nicht selten.

Das Alter der Granite dieses Gebiets ist nicht genau festgestellt, aber nach den vorhandenen Angaben aus den angrenzenden Gebieten können sie der kaledonischen Orogenie zugeschrieben werden.

II. Dshumgoltau und Gebiet des Sonkul. In diesen Gebieten konzentrieren sich die Orthite in den Hochtemperaturpegmatiten. Als gesteinbildendes Material ist der Orthit hier im Granit nicht nachgewiesen, aber sein Vorkommen ist sehr wahrscheinlich. Eine ziemlich bedeutende Konzentration der Orthite findet sich in den Pegmatiten am Flusse Oi-gain in den Bergen des Dshumgoltau vor. Die Dicke der hier vorkommenden Pegmatite erreicht 35 cm. Der Orthit bildet in

ihnen ziemlich häufige Ausscheidungen von gewöhnlich 3—5 mm im Durchmesser. Diese Konzentration der Orthite ist die bedeutendste von allen, die im mittleren Tien-Schan bekannt sind.

Im Gebiete des Sonkul hat E. F. Steinwand im J. 1932 kleine Orthitausscheidungen von 3—4 mm im Durchmesser in Schriftpegmatiten gefunden.

Bei genaueren Untersuchungen ist die Feststellung des Orthits als gesteinbildenden akzessorischen Minerals sehr wahrscheinlich, denn die seltenen Erden, die Orthit in den pegmatitischen Phasen haben entstehen lassen, kommen aller Wahrscheinlichkeit nach auch in den Graniten wenn auch in geringen Quantitäten vor.

III. Becken des Sees Issykkul. Der Orthit ist sowohl in den Graniten, als auch in den Pegmatiten nachgewiesen worden. In den Graniten aus dem Flussbecken des Ak-ssu (Gebiet Karakol) habe ich bei mikroskopischer Bearbeitung des Materials einen ziemlich grossen Orthitkern gefunden. Ausserdem bildet der Orthit Ausscheidungen von 3—5 mm im Durchmesser in den Schriftpegmatiten aus dem Quellengebiet des Flusses Dshety-Oguz.

In den östlicher gelegenen Teilen des Terskei-Alataurückens hat S. S. Schulz im J. 1932 am Flusse Bajankol orthitische Granite entdeckt, die den Torkenschen analog waren, aber mit kleineren Orthitausscheidungen. Die orthitischen Granite bilden hier eine ganze Zone. Der Orthit von der Grösse eines Stecknadelkopfes ist gleichmässig im Granit verstreut. Das Alter der orthithaltigen Granite ist nicht genau festgestellt. S. S. Schulz rechnet sie zur Variscischen Formation.

Ausserdem muss man das Vorkommen des Orthits in den Pegmatiten des angrenzenden Chan-tengri Gebiets erwähnen. Die orthitenthaltenden Pegmatite dieses Gebiets sind von Richard beschrieben worden. Das Material wurde von der Expedition Merzbachers gesammelt.

IV. Das Gebiet Karamazar im südwestlichen Tienschan. In diesem Rayon kommt der Orthit als gesteinbildendes Mineral vor (die Befunde des Geologen Lissowski).

Aus dem beigebrachten Tatsachenmaterial ist zu ersehen, dass der Orthit in den sauren Gesteinen Mittelasiens ein ziemlich häufig vorkommendes Mineral ist. Er wird bald in Form einzelner Körner als akzessorisches Mineral angetroffen, bald bildet er besondere Orthitzonen von Graniten, die dieses Mineral enthalten (Torken, Karamazar, Bajankol), bald konzentriert er sich in der pegmatitischen Phase des Prozesses (Dhumgoltau, Gebiete Karakol und Chan-tengri).

Die nächste Aufgabe auf dem Gebiet der Erforschung der Orthite und überhaupt der seltenen Erdmineralien in den Gesteinen Mittelasiens besteht in ihrer mikroskopischen und mikrochemischen Bearbeitung, in der Untersuchung ihrer chemischen Zusammensetzung, in der Feststellung von Thorium in den Orthiten, in dem Versuch das Alter der orthitischen Granite mittels der Heliummethode zu bestimmen, in dem Studium der pleochroischen Höfe um die Orthitkörner, in der Feststellung der Verbreitungsgebiete des Orthits in Mittelasien und der Phasen seiner Konzentrierungsprozesse. Sehr wichtig und von einer praktischen Bedeutung ist die Feststellung des Thoriums in den Orthitausscheidungen.

Eingegangen
d. 27. XII. 1934.

И. И. ЗАСЛАВСКИЙ

СЖАТИЕ И ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ЗЕМНОГО ШАРА

(*Представлено академиком А. Е. Ферсманом 3 I 1935*)

Большинство современных геохимиков исходит из предположения, что в основном наша планета построена из трех метеоритных фаз: силикатной, металлической и троилитной.

Развивая указанную точку зрения, ряд исследователей дает следующий состав Земли в целом.

Средний состав земли в весовых %

Mittlere Zusammensetzung des Erdballs in Gew. = %

Формула Formel	Чирвинский Čirvinskij 1919	Ниггли Niggli 1928	Вашингтон Washington 1925	Кларк Clarke 1924	Ферсман Fersmann 1928	Заславский Zaslavskij 1932
C	0.04	0.06	0.04	—	0.13	0.03
O	11.28	29.30	27.71	12.77	28.56	27.43
Na	0.19	0.90	0.39	0.58	0.52	0.47
Mg	4.28	6.78	8.69	2.13	11.03	10.38
Al	0.44	3.01	1.79	1.86	1.22	1.05
Si	5.82	14.90	14.53	6.98	14.47	14.22
P	0.13	0.15	0.11	0.16	0.12	0.09
S	0.66	0.73	0.64	0.96	1.44	3.11
K	0.05	0.29	0.14	0.39	0.15	0.17
Ca	0.52	2.99	2.52	1.12	1.38	1.27
Cr	0.10	0.13	0.20	0.07	0.26	0.34
Mn	0.05	0.14	0.07	0.08	0.18	0.14
Fe	69.79	36.90	39.76	67.20	37.04	38.00
Co	0.42	0.18	0.23	0.41	0.06	0.18
Ni	6.25	2.94	3.16	6.04	2.96	2.77
Rest . . .	—	0.65	0.02	—	—	0.25

Непосредственной задачей настоящей работы является анализ данных таблицы с объемной точки зрения. Прямой опыт делает нам известным уд. вес всей Земли 5.52 и уд. веса всех трех основных фаз Земли, находящихся в обычных условиях: силикат 3.3, металл 7.8 и троилит 4.8. Далее опять-таки непосредственное наблюдение над метеоритами позволяет принять среднее содержание троилитов в 5.5 % от общего веса всех фаз вообще.

Примем теперь общий вес Земли за 100 %, соответствующий вес фазы S за x %, вес фазы M за y % и вес T за 5.5 %. Тогда, при условии

отсутствия сжатия или расширения при образовании Земли, мы можем приравнять объем Земли сумме объемов всех трех составных фаз:

$$\frac{100}{5.52} = \frac{x}{3.3} + \frac{y}{7.8} + \frac{5.5}{4.8} \quad \text{и} \qquad \text{(I)}$$

$$x + y + 5.5 = 100 \qquad \text{(II)}$$

После решения этой системы уравнений получаем $x = 27.7\,\%$ и $y = 66.8\,\%$.

Найденное соотношение $S : M = 27.7 : 66.8$ достаточно точно отвечает исходным данным Кларка, который отнес $29\,\%$ среднего веса за счет литосферы и $71\,\%$ за счет центрального ядра, для которого был принят состав метеорного железа. Таким образом, данные Кларка и близкие к ним данные Чирвинского очевидно отвечают представлению об образовании нашей планеты из трех основных фаз без сжатия и без расширения. Такое упрощенное представление о строении Земли игнорирует тот резко иной, чем на поверхности, физико-химический режим, который, несомненно, должен существовать в недрах Земли. Кроме того схемы Чирвинского и Кларка бессильны объяснить твердо установленный факт весьма резкого возрастания плотности Земли на глубине около 2900 км.

При анализе схем других авторов я считал целесообразным воспользоваться понятием о константе абсолютного сжатия C. Под этой константой следует понимать величину, характеризующую объем твердого сложного тела по сравнению с суммой объемов, входящих в это тело химических элементов, взятых в виде твердых же простых тел.

Работа Ричардса (1902), Заславского (1919—1934), Шилова (1920—1922), Баландина (1925), Проскурнина и Казарновского (1928), дель-Фресно (1930) и др. уже показали тесную и совершенно несомненную связь, существующую между константой C и рядом других свойств тел (теплота образования, устойчивость, химический характер и т. д.). С точки зрения современных представлений о строении вещества константа C, очевидно, характеризует совокупный эффект электрического притяжения и отталкивания между полями разных знаков и зарядов.

Для петрографа и особенно для геохимика константа C представляет тот первостепенный интерес, что с ее помощью мы получаем возможность, пользуясь как бы единой шкалой, сравнивать степень уплотненности химических построек, сложенных из самых различных элементов и обладающих, вообще говоря, самыми разнообразными уд. весами. Очевидно, что значения $C > 1$ указывают на имевшее мечто расширение, а значения $C < 1$ на сжатие. Результат изучения многих тысяч соединений показывает нам, что на практике значения C сравнительно редко бывают больше единицы и почти никогда не опускаются ниже 0.4.

С помощью современных (²) величин атомных объемов и на основании аналитических данных Ноддак (1930) мною получены следующие значения для абсолютного сжатия C отдельных фаз Земли, взятых при обычных условиях в виде больших кусков: силикат 0.60, металл 0.99 и троилит 0.87.

Принимая далее уд. вес всей Земли 5.52, я получил следующие интересные значения для абсолютного сжатия C нашей планеты: по схеме Чирвинского 0.79, Ниггли 0.46, Вашингтона 0.48, Кларка 0.74, Ферсмана 0.47 и Заславского тоже 0.47. Таким образом схемы Ниггли, Вашингтона, Ферсмана и Заславского связывают образования Земли с наличием

громадных сжимающих процессов, в силу которых значение C падает до пределов 0.46—0.48. Я имел уже случай показать [3], что, например, для образования Земного шара, отвечающего данной мною схеме, необходимо допустить, что соответствующие количества основных метеоритных фаз сжались до 73.4% от объема исходной суммарной смеси.

Поэтому возникает вопрос, возможно ли допускать существование в недрах нашей планеты химических построек, характеризуемых столь большим, крайне редко наблюдаемым у поверхностных минералов, сжатием?

Существенейшими факторами, обуславливающими состояние вещества в глубинных зонах Земли, следует считать температуру и давление. Тепловое расширение тел (1000—5000°) компенсируется здесь сжатием от большого давления (сотни тысяч и миллионы атмосфер).

Опыты Бриджмана (1925—1930) показывают нам, что ряд твердых тел дает уменьшение объема в несколько десятков процентов уже при давлении в 10—15 тыс. атм. Известные нам горные породы сжимаются, правда, меньше, но и здесь уменьшение объема очень заметно [4]. Однако, главнейшую роль в отношении уплотнения вещества играет, по всей вероятности, переход веществ под влиянием давления в новые более плотные модификации. После работ Вернадского (1892) и Когена (1930—1932) мы должны признать явления полиморфизма присущими при изменяющихся условиях едва ли не всем видам химических веществ. Согласно правилу ле-Шателье увеличение давления должно приводить к образованию разновидностей с уменьшающимся значением константы сжатия C. На нескольких примерах я показываю в дальнейшем, что последнее положение прекрасно согласуется с действительностью.

1) Ряд естественных минералов глубинного происхождения после сплавления при обычном давлении характеризуется в новом состоянии увеличенным значением константы C. Так, по моим расчетам альбит в естественном состоянии характеризуется абсолютным сжатием $C=0.67$, а после сплавления $C=0.85$; для кварца соответственные цифры будут 0.70 и 0.83; для альмандина 0.66 и 0.82; для оливина 0.60 и 0.71; для роговой обманки 0.59 и 0.67 и т. д.

Результаты наблюдений Лейта (1915) Гольтеса (1921) и др. показали, что средний объем минералов первоначальной глубинной изверженной породы примерно на 30% меньше, чем отвечающий ему объем поверхностных продуктов выветривания.

3) Ван-Гиз (1904), изучая процессы разрушения горных пород на глубине в 10—12 км нашел, что в результате уд. вес получаемых новообразований резко возрастает.

4) Эскола (1921) показал, что основные магмы при очень больших давлениях переходят в породы типа эклогитов; в связи с этим общий объем уменьшается до 20%. Это позволило Гольдшмидту (1922) сделать предположение обратного порядка, т. е. представить переход глубинных эклогитов при понижении давления в габброидные расплавы с значительным увеличением объема. По существу к аналогичным, но в некоторых отношениях еще более широким выводам приходит и Левинсон-Лессинг (1932).

Наконец, идея о резком возрастании сжатия в глубине Земли весьма убедительно доказывается еще и следующей таблицей, где даны вычисленные нами значения абсолютного сжатия C отдельных оболочек земной коры. В таблице порядок следования горных пород отвечает порядку их чередования в вертикальном направлении:

	В среднем *
1. Продукты выветривания изверженных пород.	$C > 0.7$
2. Граниты	$C = 0.65 - 0.66$
3. Базальты	$C = 0.62 - 0.63$
4. Перидотиты	$C = 0.56 - 0.60$
5. Эклогиты	$C = 0.47 - 0.53$

Нет сомнения, что явление постепенного падения параллельно с глубиной значений абсолютного сжатия продолжается и за пределами известной нам толщи земной коры, достигая, возможно, пределов $C = 0.40 - 0.45$. И в этом случае схемы строения Земли, данные Ниггли, Вашингтонам, Ферсманом и Заславским, станут вполне правдоподобными.

Химико-технический институт.
Ивановский университет.

Поступило
3 I 1935.

GEOCHEMIE

KONTRAKTION UND CHEMISCHE STRUKTUR DES ERDBALLS

Von J. ZASLAVSKIJ (SASLAWSKY)

(*Vorgelegt von A. Fersmann, Mitglied der Akademie, 3. I. 1935*)

Die Mehrzahl der zeitgenössischen Geochemiker geht von der Voraussetzung aus, dass unser Planet im allgemeinen aus drei Meteoritenphasen entstanden ist: der Silikat-, Metall- und Troilitphase.

In Entwicklung dieses Standpunktes gibt eine Reihe von Forschern folgende Zusammensetzung der Erde im Ganzen an (siehe S. 537).

Die unmittelbare Aufgabe der vorliegenden Arbeit besteht in der Analyse der in Tabelle enthaltenen Angaben, und zwar vom Standpunkte des Volumina aus. Der direkte Versuch gibt uns das spezifische Gewicht der ganzen Erde = 5.52 und die spezifischen Gewichte aller drei Grundphasen der Erde unter normalen Verhältnissen: Silikat = 3.3, Metall = 7.8 und Troilit = 4.8. Ferner gibt wiederum die direkte Beobachtung der Meteorite die Möglichkeit, den mittleren Gehalt der Troiliten mit 5.5% des Gesamtgewichtes aller Phasen zusammen anzunehmen.

Nehmen wir nun das Gesamtgewicht der Erde mit 100% an, das korrespondierende Gewicht der Phase S mit x%, das Gewicht der Phase M mit y% und das Gewicht der Phase T mit 5.5%. Dann können wir, unter der Voraussetzung des Fehlens einer Kontraktion oder einer Ausdehnung bei Entstehung der Erde, das Volumen der Erde der Summe der Volumen aller drei Komponentenphasen gleichsetzen:

$$\frac{100}{5.52} = \frac{x}{3.3} + \frac{y}{7.8} + \frac{5.5}{4.8} \qquad (I)$$

und

$$x + y + 5.5 = 100. \qquad (II)$$

Nach Lösung dieses Systems von Gleichungen erhalten wir $x = 27.7$% und $y = 66.8$%.

Die gefundene Korrelation S : M = 27.7 : 66.8 entspricht mit genügender Genauigkeit den von Clarke angegebenen Ausgangsdaten, der 29% des mittleren Gewichtes auf Kosten der Lithosphäre und 71% auf Kosten

* Исходные данные о среднем составе гранитов, базальтов и перидотитов взяты нами по Кларку (1924). Средний состав эклогитов взят по Ниггли (1928) и Бергу (1932).

des Zentralkernes setzt, für welch letzteren die Zusammensetzung des Meteoreisens angenommen wurde. Somit entsprechen die Angaben Clarke's und die den letzteren nahekommenden Angaben Čirvinskij's augenscheinlich der Vorstellung über die Entstehung unseres Planeten aus drei Grundphasen ohne Kontraktion und ohne Ausdehnung. Eine solche vereinfachte Vorstellung von der Struktur der Erde ignoriert jenes, sich von dem auf der Erdoberfläche herrschenden scharf unterscheidende physikalisch-chemische Regime, das unzweifelhaft im Schosse der Erde bestehen muss. Zudem sind die Schemen von Čirvinskij und Clarke nicht imstande, die absolut feststehende Tatsache des schroffen Anwachsens der Erddichte in einer Tiefe von ungefähr 2900 km zu erklären.

Bei der Analyse der Schemen der anderen Verfasser halte ich es für zweckmässig, mich des Begriffes der Konstante der absoluten Kontraktion C zu bedienen. Unter dieser Konstante muss jene Grösse verstanden werden, die das Volumen eines festen zusammengesetzten Körpers im Vergleich mit der Volumensumme der diesen Körper bildenden chemischen Elemente charakterisiert, wobei diese letzteren ebenfalls in Form fester einfacher Körper genommen werden.

Die Arbeiten von Richards (1902), Zaslavskij (1919—1934), Šilov (1920—1922), Balandin (1925) Proskurnin u. Kasarnovskij (1928), del Fresno (1930) u. a. haben bereits den engen und ganz unzweifelhaften Zusammenhang festgestellt, die zwischen der Konstante C und einer Reihe sonstiger Eigenschaften der Körper (Entstehungswärme, Widerstandsfähigkeit, chemische Natur usw.) besteht. Vom Standpunkte der modernen Vorstellungen über die Struktur der Materie charakterisiert die Konstante C augenscheinlich den Gesamteffekt der elektrischen Anziehung und Abstossung zwischen den Feldern mit verschiedenen Vorzeichen und Ladungen.

Für den Petrographen und besonders für den Geochemiker bietet die Konstante C ein ganz hervorragendes Interesse insofern, als sie uns gestattet, durch Benutzung derselben gleichsam als einheitliche Skala den Kompaktheitsgrad der chemischen Strukturen zu vergleichen, die aus den verschiedensten Elementen zusammengesetzt sind und im allgemeinen die verschiedenartigsten spezifischen Gewichte aufweisen. Es ist einleuchtend, dass die Werte $C > 1$ auf eine stattgehabte Ausdehnung, die Werte $C < 1$ hingegen auf eine Kontraktion hinweisen. Die Ergebnisse des Studiums vieler Tausende von Verbindungen zeigen uns, dass in der Praxis die Werte für C verhältnismässig selten grösser als Eins sind und fast niemals unter 0.4 sinken.

Mit Hilfe der jetzt gültigen Grössen der Atomvolumina und auf Grund der analytischen Daten von Noddack (1930) habe ich folgende Werte für die absolute Kontraktion C der einzelnen Phasen der Erde erhalten, wobei die letzteren unter den üblichen Verhältnissen in Form grosser Stücke genommen wurden: Silikat 0.60, Metall 0.99 und Troilit 0.87.

Weiter habe ich unter Annahme des spezifischen Gewichtes der ganzen Erde $= 5.52$ folgende interessante Werte für die absolute Kontraktion C unseres Planeten gefunden: nach dem Schema von Čirvinskij 0.79, Niggli 0.46, Washington 0.48, Clarke 0.74, Fersmann 0.47 und Zaslavskij ebenfalls 0.47. Demgemäss bringen die Schemen von Niggli, Washington, Fersmann und Zaslavskij die Entstehung der Erde in Verbindung mit dem Vorhandensein gewaltiger kontrahierender Prozesse, dank denen der Wert C bis auf 0.46—0.48 sinkt. Ich hatte bereits Gelegenheit zu zeigen, dass beispielsweise für die dem von mir gegebenen Schema

entsprechende Entstehung der Erde unbedingt angenommen werden muss, dass die entsprechenden Mengen von Meteoritphasen sich bis auf 73.4% des Volumens des summarischen Ausgangsgemenges kontrahiert haben.

Es entsteht daher die Frage, ob es möglich sei anzunehmen, dass im Schosse unseres Planeten solche chemische Strukturen bestehen, die durch eine derart starke, bei den Oberflächenmineralien nur äusserst selten zu beobachtende Kontraktion gekennzeichnet sind.

Als wesentlichste Faktoren, die den Zustand der Materie in den Tiefenzonen der Erde bedingen, gelten die Temperatur und der Druck. Die thermische Ausdehnung der Körper (1000—5000°) kompensiert sich hier durch Kontraktion infolge des grossen Druckes (hunderttausende und Millionen von Atmosphären).

Die Versuche Bridgeman's (1925—1930) zeigen uns, dass eine Reihe fester Körper bereits bei einem Druck von zehn bis fünfzehntausend Atmosphären eine Verringerung des Volumens um einige Dutzend Prozente ergibt. Die uns bekannten Gesteine erfahren zwar eine geringere Kontraktion, aber auch hier ist die Verminderung des Volumens noch stark bemerkbar. Die wesentlichste Rolle beim Kompakterwerden der Materie spielt jedoch aller Wahrscheinlichkeit nach dem Übergang der Stoffe unter der Einwirkung des Druckes in neue, kompaktere Abarten. Nach den Arbeiten von Vernadskij (1892) und Cohen (1930—1932) müssen wir zugeben, dass bei Veränderung der Bedingungen die Erscheinungen des Polymorphismus fast allen Arten chemischer Stoffe eigen sind. Nach der Regel von le Chatelier muss eine Vergrösserung des Druckes zur Bildung von Abarten mit einem geringeren Wert für die Kontraktionskonstante C führen. Im weiteren zeige ich an einigen Beispielen, dass letzteres mit der Wirklichkeit vorzüglich übereinstimmt.

1) Eine Reihe von natürlichen, aus den Tiefen stammenden Mineralien ist, nach Schmelzen bei normalem Druck, durch einen höheren Wert der Konstante C im neuen Zustande gekennzeichnet. So charazterisiert sich nach meinen Berechnungen Albit in natürlichem Zustande durch die absolute Kontraktion $C=0.67$, nach dem Schmelzen hingegen durch $C=0.85$; für Quartz lauten die korrespondierenden Ziffern 0.66 und 0.82; für Olivin 0.60 und 0.71; für Hornblende 0.59 und 0.67 usw.

2) Die Ergebnisse der Beobachtungen von Leith (1915), Holtes (1921) u. a. haben gezeigt, dass das mittlere Volumen der Eruptiv-Tiefengesteine ungefähr um 30% geringer ist als das korrespondierende Volumen der an der Oberfläche gelagerten Verwitterungsprodukte.

3) Beim Studium der Zerstörungsprozesse der Gesteine in einer Tiefe von 10—12 km hat van Hise gefunden, dass im Endresultat das spezifische Gewicht der erhaltenen Neuformationen schroff anwächst.

4) Eskola (1921) hat gezeigt, dass die Grundmagmen unter sehr starkem Druck in Gesteine vom Typ der Eklogiten übergehen; im Zusammenhang damit vermindert sich das Gesamtvolumen bis auf 20%. Dieser Umstand gestattete Goldschmidt (1922) den umgekehrten Vorgang, d. h. den Übergang der Tiefen-Eklogite bei Druckverminderung in gabbroide Erstarrungsprodukte, als einen Prozess darzustellen, der unter bedeutender Zunahme des Volumens verläuft.

Im wesentlichen zu analogen, jedoch in gewisser Beziehung noch weitergehenden Schlüssen gelangt auch Loewinson-Lessing (1932).

Schliesslich wird der Gedanke eines schroffen Anwachsens der Kontraktion in den Erdtiefen höchst überzeugend auch noch durch folgende Tabelle bewiesen, in der die von uns berechneten Werte der absoluten

Kontraktion C für die einzelnen Hüllen der Erdrinde angeführt werden.* Die Reihenfolge der Gesteine entspricht in der Tabelle ihrer Reihenfolge in vertikaler Richtung.

	Im Durchschnitt
1. Verwitterungsprodukte der Eruptivgesteine .	$C > 0.7$
2. Granite	$C = 0.65—0.66$
3. Basalte	$C = 0.62—0.63$
4. Peridotite	$C = 0.56—0.60$
5. Eklogite	$C = 0.47—0.53$

Es unterliegt keinem Zweifel, dass das mit dem Anwachsen der Tiefe parallel gehende sukzessive Sinken der Werte der absoluten Kontraktion auch über die Grenzen der uns bekannten Erdrindenschicht hinaus weiter andauert und möglicherweise die Grenzen $C = 0.40—0.45$ erreicht. Auch in diesem Falle werden die Angaben von Niggli, Washington, Fersman und Zaslavskij zur Genüge wahrscheinlich erscheinen.

Chemisch-technishes Institut.
Universität Ivanovo.

Eingegangen
d. 3. I. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] И. И. Заславский. Изв. Иваново-возн. полит. инст., т. I, IV и VI. — I. I. Saslawsky. ZS. Krystallogr. u. Miner., **59**, 192 (1923). [2] И. И. Заславский. Журн. общ. химии, **1**, 1080 (1932). — I. I. Saslawsky. ZS. anorg. u. allg. Chemie, **204**, 222 (1932). [3] И. И. Заславский. Природа, 1931, №№ 3 и 8. — I. I. Saslawsky. Miner. u. Petrogr. Mitt., **43**, 144 (1932). [4] Э. Ог. Геология, т. I, стр. 225, Москва, 1932.

ГЕОХИМИЯ

В. И. БАРАНОВ и С. П. КРЕЧМЕР

ПРИМЕНЕНИЕ ФОТОПЛАСТИНОК С ТОЛСТЫМ ЭМУЛЬСИОННЫМ СЛОЕМ К ИЗУЧЕНИЮ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ

(Представлено академиком В. И. Вернадским 27 XII 1934)

Для изучения распределения радиоэлементов в рудных телах с большим успехом используется метод радиографии плоско отшлифованной поверхности породы (1). В случае слабой радиоактивности, когда исследуемый объект дает отдельные α-частицы или занимает микроскопические размеры, обычные фотопластинки с тонким эмульсионным слоем мало пригодны, так как в них очень трудно отличить следы α-частиц от случайных зерен серебра другого происхождения. Метод получения следов α-частиц в специальных фотопластинках с толстым эмульсионным слоем, предложенный проф. Мысовским (2), имеет то преимущество, что α-частицы после проявления дают след в виде прямолинейного ряда зерен серебра (до 8 зерен) и легко могут быть отличены под микроскопом от всех других случайных зерен серебра.

Так как пробег α-частиц в эмульсионном слое колеблется от 20 до 40 μ, то для фиксации всех следов α-частиц необходимо, чтобы толщина эмульсионного слоя была не меньше 50 μ.

Преимущество фотографического метода заключается в том, что он позволяет, в отличие от других методов, зафиксировать пути всех α-частиц,

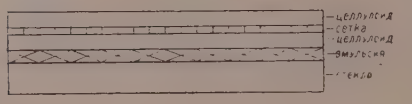
* Die Ausgangsdaten über die mittlere Zusammensetzung der Granite, Basalte und Peridotiten haben wir nach Clarke (1924), die mittlere Zusammensetzung der Eklogiten dagegen nach Niggli (1928) und Berg (1932) entnommen.

вылетевших из препарата за длительный промежуток времени. Указанная особенность позволяет применить этот метод к изучению весьма слабых источников α-лучей. При этом возможно пользоваться им в известных пределах для количественных определений.

Техника применения метода к изучению распределения радиоэлементов по поверхности горных пород

На исследуемом куске горной породы отшлифовывается гладкая плоскость размером примерно 2 × 2 см. Эта поверхность прикладывается к светочувствительному слою пластинки. После экспозиции, продолжительность которой в зависимости от радиоактивности изучаемого объекта может простираться до 2—3 месяцев, пластинки проявляются специальным проявителем.* На экспонированных пластинках под микроскопом при достаточном увеличении можно ясно различить следы α-частиц в виде ряда точек, расположенных прямолинейно. Один след заключает в себе в среднем от 3 до 8 точек.

Ввиду того, что рассматривание следов α-частиц приходится производить при большом увеличении микроскопа (700—800 раз), возникает затруднение по фиксации местоположения следов на фотопластинке и сопоставлению с определенным участком объекта.



Фиг. 1. — Abb. 1.

Для преодоления этого затруднения можно к экспонированной пластинке приклеить координатную сетку из четырех линий на прозрачной пленке. Наиболее удобна для промеров цена деления сетки порядка 0.25—0.50 мм².

Сетка может быть изготовлена фотографическим путем на кинопленке. Она должна быть наклеена так, чтобы между нею и пластинкой был промежуточный слой в несколько десятых миллиметра, что должно быть сделано для того, чтобы можно было, не видя сетки, рассматривать пластинку, а затем, изменив наводку, на фокус определить координаты данного места.

Кроме того надо защищать пленку с сеткой от механических повреждений.

Все это может быть осуществлено если с эмульсионной стороны пленки приклеить чистый целлулоид, а затем соответственно изображению сетки на пленке приклеить ее к пластинке с эмульсионной стороны и окантовать (см. фиг. 1).

Для того чтобы наиболее целесообразно исследовать пластинку под микроскопом с максимальной экономией времени, можно использовать различные методы в зависимости от характера распределения следов α-частиц.

Прежде всего рассматривается вся пластинка под небольшим увеличением, около 150 раз. Диаметр поля зрения микроскопа при таком увеличении равен приблизительно 1 мм.

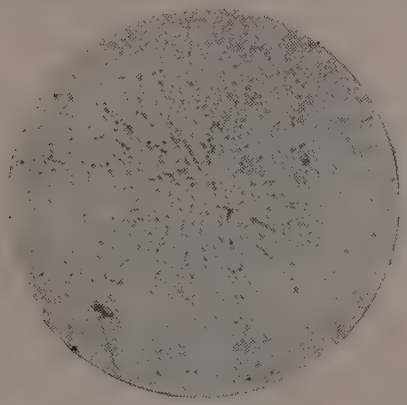
Отдельные следы α-частиц при таком увеличении почти невозможно заметить, но зато общий характер их распределения достаточно хорошо виден.

* Об изготовлении и обработке пластинок см. (2).

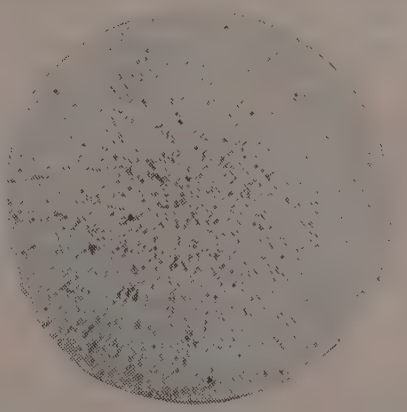
Для исследования всей пластинки нет необходимости изучать каждое поле зрения в отдельности, а достаточно медленно передвигать пластинку на крестообразном столике в одном направлении. Затем, передвинув пластинку на диаметр одного поля зрения в перпендикулярном направлении, продолжать рассматривать движущуюся пластинку.

Закончив такое качественное исследование пластинки и определив, равномерно ли в ней расположены следы α-частиц или, наоборот, существуют скопления следов, которые при данном увеличении различимы в виде серых пятен различных размеров, и записав координаты этих скоплений, нужно перейти к количественному исследованию следов α-частиц, если поставленная задача требует такового.

Если следы α-частиц расположены более или менее равномерно по всей пластинке, то часто бывает достаточно исследовать ее в двух вза-



Фиг. 2. — Abb. 2.



Фиг. 3. — Abb. 3.

имно перпендикулярных направлениях при увеличении порядка 500—600 раз, чтобы определить с достаточной точностью среднюю плотность следов, интенсивность их и т. п. Т. е. достаточно исследовать один горизонтальный и один вертикальный ряд, чтобы иметь представление о всей пластинке.

Если же следы α-частиц расположены не равномерно, т. е. существуют скопления, то зная координаты этих скоплений (из качественного исследования) можно легко найти каждое из них и исследовать подробно.

При исследовании скоплений интересно определить как размеры самого скопления, так и распределение в нем плотности следов α-частиц в центре и по краям.

Так как в местах скоплений часто все следы перепутаны, то проследить путь отдельной α-частицы невозможно и удобнее всего в качестве меры интенсивности и плотности следов α-частиц взять число отложившихся точек серебра на определенной площади.

Для этого рода измерений удобно пользоваться окулярным сетчатым микрометром.

Размеры скоплений в зависимости от их величины определяются при разных увеличениях, интенсивность скопления удобно определить при увеличении порядка 800—1000 раз.

В некоторых случаях, например, когда наряду со скоплениями имеются и отдельные следы α-частиц на всей пластинке или когда характер распределения следов не ярко выражен, нужно комбинировать оба метода для получения более полных и точных результатов.

В качестве иллюстрации предлагаемого метода приводятся микрофотографии следов α-частиц, полученных с образца крупнозернистого гранита с радиоактивными включениями из Минусинского месторождения. На фигуре ясно видны скопления следов α-частиц, вылетающих из радиоактивных включений, размер которых менее 0.01 мм^2.

Приближенный расчет показывает, что при содержании в породе радия порядка $1 \cdot 10^{-13}$ г на 1 г, должен получиться в среднем 1 след α-частицы в поле зрения микроскопа (0.04 × 0.04 см) при экспозиции в $2\,^1/_2$ месяца. Таким образом, чувствительность метода вполне достаточна для исследования нормальных горных пород при условии равномерного распределения в них радия. При наличии скоплений радиоэлементов чувствительность метода к „среднему“ содержанию радиоэлементов соответственно повышается.

Метод фотопластинок с толстым эмульсионным слоем может быть применен к решению ряда вопросов, как например:

1. Законы распределения радиоэлементов в породах.
2. Количественное определение радиоактивных включений в плеохроических ореолах.
3. Места концентрации радиоэлементов живыми организмами.
4. Определение малых количеств α-излучающих радиоэлементов, например, урана.

Работа в указанных направлениях продолжается.

Настоящая работа была проведена при денежной поддержке Комитета химизации.

Фотопластинки для этой работы были изготовлены М. Ю. Дейзенрот, которой пользуемся случаем выразить глубокую благодарность.

Московская лаборатория
Государственного радиевого института

Поступило
27 XII 1934.

VERWENDUNG VON LICHTPLATTEN MIT DICKER EMULSIONSSCHICHT ZUR ERFORSCHUNG DER VERTEILUNG RADIOAKTIVER ELEMENTE IN NATUROBJEKTEN

Von V. BARANOV und S. KRETSCHMER

(Vorgelegt von V. Vernadskij, Mitglied der Akademie, 27. XII. 1934)

Zur Erforschung der Verteilung radioaktiver Elemente in Erzkörpern wird mit grossem Erfolge die Methode der Radiographie flach geschliffener Gesteinsoberflächen angewandt (1). Im Falle geringer Radioaktivität, wenn das zu untersuchende Objekt einzelne α-Teilchen ausscheidet oder von mikroskopisch kleinen Ausmassen ist, sind die gewöhnlichen Lichtplatten mit einer dünnen Emulsionsschicht wenig verwendbar, denn man vermag nur mit grossen Schwierigkeiten die Spuren der α-Teilchen in ihnen von zufälligen Silberkörnern anderer Herkunft zu unterscheiden. Die Methode der Erhaltung der Spuren der α-Teilchen auf speziellen Platten mit dicker Emulsionsschicht ist von Prof. Myssowsky

vorgeschlagen worden und hat den Vorteil, dass die α-Teilchen nach der Entwicklung der Lichtplatten Spuren in Form geradliniger Silberkörnerreihen hinterlassen (bis 8 Körner) und leicht unter dem Mikroskop von anderen zufälligen Silberkörnern unterschieden werden können.

Da die Bahn der α-Teilchen in der Emulsionsschicht zwischen 20 und 40 μ schwankt, verlangt die Fixierung aller Spuren der α-Teilchen, dass die Dicke der Emulsionsschicht nicht kleiner als 50 μ ist.

Die Vorzüge der photographischen Methode bestehen darin, dass sie im Unterschied von anderen Methoden die Fixierung der Bahn aller α-Teilchen zulässt, die aus dem Präparat im Laufe eines längeren Zeitabschnittes herausgeflogen sind. Diese Eigenschaft ermöglicht die Anwendung dieser Methode zur Erforschung äusserst schwacher Quellen der α-Teilchen. Dazu kann man sie noch in gewissen Grenzen für qualitative Bestimmungen gebrauchen.

Die Technik der Anwendung der Methode zur Erforschung der Verteilung der Radioelemente auf der Gesteinsoberfläche

Auf dem der Untersuchung unterliegenden Stück eines Gesteins wird eine glatte ungefähr 2×2 cm grosse Fläche geschliffen. Diese Fläche wird an die lichtempfindliche Schicht der Platte angelegt. Nach der Exposition, die je nach der Radioaktivität des zur Untersuchung vorliegenden Objektes 2—3 Monate dauern kann, werden die Platten in einem speziellen Entwickler entwickelt [2]. Auf den exponierten Platten kann man unter dem Mikroskop bei genügender Vergrösserung Spuren der α-Teilchen in Form einer Reihe in gerader Linie gelagerter Punkte deutlich unterscheiden. Jede Spur umfasst im Durchschnitt 3—8 Punkte.

Da die Betrachtung der Spuren der α-Teilchen bei einer sehr grossen mikroskopischen Vergrösserung geschehen muss (700—800-fach), entstehen Schwierigkeiten bei der Fixierung der Lage der Spuren auf der Lichtplatte und bei ihrer Zusammenstellung mit einem bestimmten Gebiet des Objekts.

Zur Überwindung dieser Schwierigkeiten kann man an die exponierte Platte ein Koordinatennetz aus schwarzen Linien einem durchsichtigen Film ankleben. Die für die Messungen bequemste Grösse der Netzteilungen gehört zur Ordnung 0.25—0.5 mm^2.

Das Netz kann auf photographischem Wege auf einem Kinofilm hergestellt werden. Das Ankleben muss in der Weise erfolgen, dass sich zwischen dem Netz und der Platte eine Zwischenschicht von einigen Zehnteln mm befinde. Dieses muss geschehen, damit man die Platte ohne das Netz zu sehen betrachten und darauf durch Veränderung der Einstellung auf den Brennpunkt die Koordinaten des gegebenen Platzes bestimmen kann.

Ausserdem muss der Film mit dem Netz gegen mechanische Schädigungen geschützt werden.

Alles dieses kann verwirklicht werden, wenn man reines Zelluloid von der Emulsionsseite des Filmes anklebt und darauf, entsprechend der Abbildung des Netzes auf dem Film, den Film an die Emulsionsseite der Platte anheftet und randet (siehe Abb. 1).

Um die Platte unter dem Mikroskop mit maximaler Zweckmässigkeit und Zeitersparnis zu untersuchen, kann man verschiedene Methoden je nach dem Charakter der Spurenverteilung der α-Teilchen anwenden.

Zunächst wird die ganze Platte unter einer geringen, ungefähr 150-facher Vergrösserung betrachtet. Der Durchmesser des Gesichtsfeldes

des Mikroskops ist bei einer derartigen Vergrösserung fast unsichtbar, aber dafür ist der allgemeine Charakter ihrer Verteilung genügend gut zu sehen.

Zur Untersuchung der ganzen Platte braucht man nicht, jedes Gesichtsfeld für sich allein zu studieren, es genügt, wenn man die Platte auf einem kreuzförmigen Tischchen langsam in einer Richtung rückt. Darauf rückt man die Platte um ein Gesichtsfeld in senkrechter Richtung und setzt die Betrachtung der sich bewegenden Platte fort.

Auf diese Art und Weise wird die qualitative Untersuchung der Platte abgeschlossen und dabei festgestellt, ob sich die Spuren der α-Teilchen auf ihr giechmässig verteilen, oder ob im Gegenteil Anhäufungen der Spuren vorhanden sind, die bei einer derartigen Vergrösserung als graue Flecke von verschiedener Grösse unterschieden werden können. Man vermerkt darauf die Koordinate dieser Anhäufungen und geht zum quantitativen Studium der Spuren der α-Teilchen über, wenn die gestellte Aufgabe solcher erheischt.

Sind die Spuren der α-Teilchen mehr oder weniger gleichmässig auf der ganzen Platte verteilt, so genügt es oft, die Platte nach zwei gegenseitig senkrechten Richtungen hin bei 500—600-facher Vergrösserung zu untersuchen, um mit genügender Genauigkeit die Dichte, die Intensität der Spuren und ähnliches zu bestimmen. Mit anderen Worten, es genügt, eine senkrechte und eine wagerechte Reihe zu untersuchen, um sich eine Vorstellung von der ganzen Platte zu bilden.

Sind aber die Spuren der α-Teilchen ungleichmässig verteilt, d. h. sind Anhäufungen vorhanden, so kann man, von den Koordinaten dieser Anhäufungen (aus der qualitativen Untersuchung) ausgehend, leicht jede einzelne von ihnen finden und genau untersuchen.

Bei der Untersuchung der Anhäufungen ist es interessant, sowohl Ausmasse der Anhäufung selbst als auch die Dichte der Verteilung der Spuren der α-Teilchen in ihnen im Zentrum und an den Rändern zu bestimmen.

Da oft alle Spuren auf den Anhäufungsplätzen durcheinander geraten sind, ist es unmöglich, die Bahn eines einzelnen α-Teilchens zu verfolgen. Es ist darum am bequemsten, als Mass der Intensität und der Dichte der Spuren der α-Teilchen die Zahl der abgelagerten Silberpunkte auf einer bestimmten Fläche zu nehmen.

Zu derartigen Messungen kann man bequem das okulare Netzmikrometer verwenden.

Die Ausmasse der Anhäufungen werden je nach ihrer Grösse be verschiedenen Vergrösserungen bestimmt, die Intensität der Anhäufung ist es bequem, bei einer 800—1000-facher Vergrösserung festzustellen.

In einzelnen Fällen muss man zur Erzielung möglichst erschöpfender und genauer Resultate beide Methoden kombinieren, z. B., wenn neben den Anhäufungeu auch einzelne Spuren der α-Teilchen auf ganzen Platte vorhanden sind, oder wenn der Charakter der Spurenverteilun nicht genügend klar ausgesprochen erscheint.

Als Illustration der vorgeschlagenen Methode werden mikrophotographische Aufnahmen der Spuren der α-Teilchen beigebracht. Sie stammen von einer Probe grobkörnigen Granits mit radioaktiven Einschlüssen aus der Lagerstätte Minussinsk. Auf der Zeichnung sind die Anhäufungen der Spuren der α-Teilchen, die aus den radioaktiven Einschlüssen herausfliegen, klar zu sehen. Ihre Grösse ist kleiner als 0.01 mm^2.

Eine angenäherte Berechnung zeigt, dass man bei einem Radiumgehalt im Gestein von der Ordnung $1 \cdot 10^{-13}$ durchschnittlich eine Spur der

α-Teilchen im Gesichtsfeld des Mikroskops (0.04 × 0.04 cm) bei einer Exposition von $2^1/_2$ Monaten erhalten muss. Somit ist die Empfindlichkeit der Methode zur Erforschung normaler Gesteine durchaus genügend, und zwar bei gleichmässiger Verteilung des Radiums in ihnen. Bei Anhäufungen der Radioelemente steigt die Empfindlichkeit der Methode entsprechend dem „durchschnittlichen" Gehalt an Radioelementen.

Die Methode der Lichtplatten mit dicker Emulsionsschicht kann zur Lösung einer ganzen Reihe von Fragen angewandt werden wie z. B.:

1) Die Gesetze der Verteilung der Radioelemente in den Gesteinen.

2) Die quantitative Bestimmung der radioaktiven Einschlüsse in den pleochroischen Höfen.

3) Die Konzentrationspunkte der Radioelemente durch lebende Organismen.

4) Die Bestimmung kleiner Mengen der α-ausscheidenden Elemente, z. B. des Urans.

Die Arbeit wird nach den erwähnten Richtungen hin fortgesetzt.

Dte Arbeit ist unter Geldunterstützung von seiten des Komitees für Chimisation ausgeführt worden.

Die Lichtplatten für diese Arbeit sind von M. I. Deisenrot hergestellt worden, der wir unseren tiefsten Dank aussprechen.

Moskauer Laboratorium
des staatlichen Instituts für
Radiumforschung.

Eingegangen
d. 27. XII. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] С. П. Александров. Радиография Тюя-муюнских руд. „Минеральное Сырье", № 9, 1926; ZS. Kristall., **65**, 141, 1927. — G. Kirsch. Geologie und Radioaktivität, S. 162, Berlin, 1928. [2] L. Myssowsky und P. Tschischow. ZS. f. Phys., **44**, 408, 1927.

ГЕНЕТИКА

С. Я. КРАЕВОЙ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ МУТАЦИЙ У *PISUM*

О ЗАТЯЖНОЙ МОДИФИКАЦИИ ХРОМОЗОМ, ВЫЗВАННОЙ РЕНТГЕНОВЫМИ ЛУЧАМИ

(*Представлено академиком ВУАН А. А. Сапегиным 19 XI 1934*)

Предметом настоящего краткого сообщения является рассмотрение хромозомальных аберраций, возникших в результате воздействия рентгеновых лучей на молодые проростки семян *Pisum sativum* var. *glaucospermum*. Нами облучалось пять чистых линий, в одной из которых (09) возникло значительное число* хромозомальных аберраций (см. таблицу). Облучались проростки, имеющие корешки длиной приблизительно в полсантиметра. Условия облучения были следующие: 130 kV, 5 mA, алюминиевый фильтр 1 мм, расстояние от антикатода 25 см, дозы брались 250 r, 500 r и 750 r (см. таблицу). Облученные проростки высаживались в цветочные горшки. На протяжении всего вегетационного периода,

* Хромозомальные аберрации возникали и в других чистых линиях, но в меньших количествах; на них остановимся в другом месте.

через определенные промежутки времени, корешки каждого растения фиксировались, в результате чего получилась полная картина состояния хромозомального аппарата корешков каждого растения в его онтогенетическом развитии. Фиксация проводилась по методу Левитского (хромформол), вся остальная обработка проводилась обыкновенным, но максимально сокращенным, путем.

Такая методика дала возможность среди облученного материала найти значительный процент растений с резко отличным кариотипом от контроля (аберрантов). Кариотип контрольного растения и кариотип аберранта имеют довольно резкие различия (см. фиг. 1 и 2). Мы не будем останавливаться на описании кариотипов, это будет сделано в более подробном сообщении, отметим лишь то, что хромозомы кариотипа контрольного растения (фиг. 1) имеют вторичные перетяжки, хотя и не все резко выраженные (I, II, и III пара) и спутников (I и II пара). Кариотип аберранта (фиг. 2) имеет хромозомы без спутников и без вторичных перетяжек. Кроме того хромозомы аберрантов имеют несколько утолщенный вид.

Отсутствие спутников в $R(d)_1$* на первых стадиях развития растений после рентгенизации можно было бы объяснить как результат непосредственного действия рентгеновых лучей на хромозомальный аппарат. Но такое объяснение, по нашему мнению, можно применить лишь на первых стадиях онтогенетического развития растения, в дальнейших же стадиях развития это прямое действие лучей должно исчезнуть, и здесь уже вступает в силу то, что мы склонны называть аберрацией. Если в $R(d)_1$ можно еще говорить о непосредственном действии рентгеновых лучей на кариотип, то в $R(d)_2$ о нем не приходится говорить, но все-таки определенное число аберрантов имеется (см. таблицу) следы которых остаются еще и в $R(d)_3$. Так что этот тип аберраций мы позволили себе назвать затяжной модификацией кариотипа. Интересным является то, что различные дозы дали различные результаты, причем имеется определенная закономерность: с увеличением дозы увеличивается процент аберрантов (см. таблицу). Это же явление (увеличение числа аберрантов от возрастающих дозировок) наблюдали некоторые исследователи и в других растениях.

Серия Series	Число облученных проростков Number of seedlings exposed to X-rays	Доза Dose	$R(d_{.1}$ Число аберрантов Number of aberrants	%	$R(d)_2$ Число аберрантов Number of aberrants	%	$R(d)_3$ Число аберрантов Number of aberrants	%
I	50	250	2	4	0	0	0	0
II	50	500	9	18	2	0.2	0	0
III	50	750	17	34	5	0.5	1	0**

* Так мы называем растения, полученные от облученных проростков. $R d_2$— потомство от $R(d)_1$ и т. д.

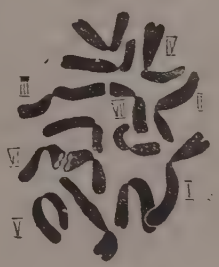
** Получается дробь, которая практически представляет собою нуль.
The result obtained is a fraction practically equal to zero.

Существенный интерес представляет то, что уже в $R(d)_2$ мы имеем резкое уменьшение числа аберрантных растений и в $R(d)_3$ находим их ничтожное количество, практически сводящееся к нулю. Так что эти данные и позволяют говорить о затяжной модификации кариотипа.

И, наконец, отметим еще один интересный момент: несмотря на довольно большое различие в кариотипах аберрантов и нормальных растений, по фенотипу они между собою ничем не отличаются.

Для генетического контроля были сделаны скрещивания аберрантов с исходной родительской формой, причем скрещивания проводились прямые и обратные. Результаты этих скрещиваний были следующие: прямые скрещивания $[P(\text{плазма}) \times M]$* дали в F_1 вполне нормальный

Фиг. 1. Нормальный кариотип.
Fig. 1. Normal karyotype.



Фиг. 2. Кариотип аберранта.
Fig. 2. Karyotype of aberrant.

кариотип (фиг. 1), и в F_2 не было никаких расщеплений. Обратные скрещивания $[M(\text{плазма}) \times P)$ дали несколько отличные результаты; здесь определенный процент растений в F_1 имел кариотип без спутников (9.3%), в F_2 оставались лишь следы аберрантов (0.4%). Так что генетический анализ говорит о том, что нормальный кариотип (в случае прямых скрещиваний) доминирует, и в дальнейших поколениях не замечается никаких расщеплений; происходит своего рода „поглощение" модифицированного кариотипа. При обратных скрещиваниях имеем частичное доминирование модифицированного кариотипа над нормальным (9.3%); это заставляет думать, что плазма в данном случае является кратковременной (1—2 поколения) носительницей свойств, обусловливающих, до некоторой степени, морфологический облик кариотипа.

Таким образом, в результате облучения проростков *Pisum* мы имеем: a) модификацию кариотипа, которая через два поколения практически исчезает и b) указание на то, что воздействие плазмы тоже, до некоторой степени, отражается на морфологии хромозом.

Работа ведется под руководством акад. А. А. Сапегина.

Институт генетики.
Академия Наук СССР.
Москва.

Поступило
19 XI 1934.

---

* P — исходная форма, M — модификант.

GENETICS

EXPERIMENTAL PRODUCTION OF MUTATIONS IN *PISUM*

I. LINGERING CHROMOSOME MODIFICATION PRODUCED BY X-RAYS

By S. KRAJEVOJ

(*Communicated by A. Sapehin, Member of the Ukrainian Academy, 19. XI. 1934*)

This short paper discusses the chromosome aberrants resulting from the irradiation of young seedlings of *Pisum sativum* var. *glaucospermum* by X-rays. We irradiated five pure lines, and a considerable number* of chromosome aberrants occurred in one of them (09) (see the table, p. 550). The seedlings irradiated had roots about 0.5 cm long. The conditions of exposure were the following: 130 kV, 5 mA, aluminium filter 1 mm, target distance 25 cm, doses applied 250 r, 500 r, and 750 r (see the table). The exposed seedlings were then planted in flowerpots. During the entire vegetative period, at definite intervals of time, the root tips of each plant were fixed, and thus a complete picture was obtained of the state of the chromosome apparatus of the root tips of each plant in its ontogenetic development. The fixation was carried out by Lewitsky's method (chromeformol), the rest of the treatment was conducted in the usual manner, but with the utmost shortening.

Such a technique made it possible to find among the exposed material a considerable percentage of plants of a markedly different karyotype from that of the control. The karyotype of the control plant and that of the aberrant differ markedly (see Fig. 1 and 2, p. 551). We shall give a description of the karyotypes in a more detailed paper. Here we shall only note that the chromosomes of the karyotype of the control plant (Fig. 1) have secondary constrictions, although not always well-defined (I, II, and III pair), and satellites (I and II pair). The karyotype of the aberrant (Fig. 2) has chromosomes without satellites and secondary constrictions. Moreover, the chromosomes of aberrants are somewhat stouter in configuration.

The absence of satellites in $R(d)_1$** during the first stage of the plant's growth after irradiation might be explained as the result of the direct action of X-rays on the chromosomes. But it seems to us that such an explanation can only be applied to the first stages of the ontogenetic development of the plant, while in the succeeding stages of growth this direct action of the rays must disappear and there arises what we are inclined to term aberration.

It is possible to speak of the direct action of X-rays on the karyotype in $R(d)_1$, but as regards $R(d)_2$ it is out of the question, although a certain number of aberrants is still to be observed, and their traces are to be detected even in $R(d)_3$. So we call this type of aberration the lingering modification of the caryotype. It is interesting to note that different doses gave different results and that there exists a definite regularity, namely, the percentage of aberrants increases with an increase of the dose (see the table on p. 550). This same phenomenon (the increase in the number of aberrants with increasing dosage) was observed by some investigators in other plants.

* Chromosome aberrants also occurred in other pure lines but in less numbers. We shall discuss these elsewhere.

** We term thus the plants obtained from exposed seedlings, $R(d)_2$ are the offspring of $R(d)_1$, and so on.

Of essential importance is the fact that we observe a marked decrease in the number of aberrant plants in $R\ (d)_2$ already, and that only an insignificant number of them, practically equal to zero, is to be found in $R(d)_3$. Thus, these data make it possible to speak of the lingering modification of the karyotype.

Finally, we shall note another interesting feature: notwithstanding a relatively considerable difference in the karyotypes of aberrants and normal plants, not the least phenotypical difference is to be observed between them.

Aberrants were crossed with the initial parent form as a genetic control, and both direct and back crossings were made. The results of these crossings were the following: direct crossings $[P(\text{plasm}) \times M]$* gave in F_1 an absolutely normal karyotype (Fig. 1), and there were no segregation in F_2. Back crossings $[M(\text{plasm}) \times P]$ gave a somewhat different result; a certain percentage of plants in F_1 had a karyotype without satellites (9.3), and only traces of aberrants (0.4%) were observed in F_2. Thus, a genetic analysis shows that the normal karyotype (in cases of direct crossings) dominates and that no segregations are to be observed in the succeeding generations. There occurs, so to say, an „absorption" of the modified karyotype. In back crossings we have a partial dominance of the modified karyotype over the normal one (9.3%). This would seem to suggest that the plasma, in this case, is the temporary carrier (for 1—2 generations) of the properties causing, to a certain degree, the morphological configuration of the karyotype.

We thus have as a result of the exposure of *Pisum* seedlings to X-rays: a) a modification of the karyotype, which practically disappears ofter two generations and b) indications that the plasma also affects, to a certain degree, the morphology of the chromosomes.

The work is being carried on under the guidance of Academician A. A. Sapehin.

Institute of Genetics,
Academy of Sciences of the USSR.
Leningrad.

Received
19. XI. 1934.

ГЕНЕТИКА

С. Я. КРАЕВОЙ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ МУТАЦИЙ У *PISUM*

II. ПЕРМАНЕНТНАЯ ПОЛУСТЕРИЛЬНОСТЬ, ВЫЗВАННАЯ РЕНТГЕНОВЫМИ ЛУЧАМИ

(*Представлено академиком ВУАН А. А. Сапегиным 17 XII 1934*)

В предыдущей статье (см. выше, стр. 549) мы говорили о влиянии рентгеновых лучей на зиготу в стадии молодых проростков семян. Там рентгеновы лучи вызвали явление, которое мы назвали затяжной модификацией кариотипа. В этой статье мы даем краткое сообщение о влиянии рентгеновых лучей на зиготу, но с совсем другим эффектом, в этом случае лучи вызвали интересное явление перманентной стерильности, которая передается по наследственности. Облучались проростки семян *P. sativum vulgare* (чистая линия 010 Белоцерковской селекцион-

* *P* is the initial form, *M* is the modificant.

ной станции). Условия облучения были следующие: большая трубка Мюллера с вольфрамовым антикатодом, 130 kV max., 5 mA, алюминиевый фильтр 1 мм, расстояние от антикатода 25 см, доза 1000 r. Применявшаяся доза (1000 r), при вышеуказанных условиях, для проростков *Pisum* является полулетальной. Облученные проростки были высажены (1932 г.) в поле на делянке. В $R(d)_1$ появилось много различных рентгеноморфозов, которых здесь описывать не будем. В следующем году материал был высажен по семьям, так что потомство каждого растения $R(d)_1$ высевалось отдельно под своим номером. В потомстве № 22 появились растения (см. табл. 1) совсем отличные по своей конституции от контрольных, эти растения оказались интересными по проявленным свойствам стерильности. Полученный мутант по фенотину резко отличается от исходного родительского типа: цвет листьев сизо-светлозеленый, стебель тонкий с буроватым оттенком, прилистники у основания (пазуха листа) без оторочек и малых размеров; вообще, все растение, в отличие от контрольного, имеет более нежную конституцию.

Самое интересное свойство, которым обладает полученный мутант, это перманентная полустерильность. 50% пыльцевых зерен (см. фиг. 1) пусты, и так как это свойство передается из поколения в поколение (наследственное), сейчас имеется уже $R(d)_3$. О других биологических свойствах мутанта дает некоторое представление табл. 1.

Таблица 1—Table 1

Годы Year	Число растений мутанта Number of plants of mutant	Число вызревших растений мутанта Number of mutants that attained maturity	Число полученных бобов Number of pods collected	Число полученных семян Number of seeds collected
1933	3	1	4	5
1934	5	5	7	8

Из табл. 1 видно, что число мутировавших растений получено 3 из которых вызрело и дало семена лишь одно растение. Число полученных бобов 4, которые дали 5 семян, таким образом, на один боб приходится по одному зерну (точнее 1.2 зерна). Также нужно отметить то, что каждое растение мутанта несет в среднем около 2 бобов, число очень низкое. Отсюда видно, что плодущесть мутанта низкая, коэффициент размножения очень малый. Причиной очень низкой плодущести является большой процент стерильных пыльцевых зерен. Подсчет стерильных пыльцевых зерен производился на ацето-карминовых препаратах. Микрофотограмма одного из таких препаратов представлена на фиг. 1, где ясно видно много пустых пыльцевых зерен. Подсчет на многих препаратах дает среднее число пустых пыльцевых зерен 50%. Интересно было установить причины стерильности данного мутанта. Для этого мы исследовали ход мейозиса. Исследование проводилось также на ацето-карминовых препаратах.

Оказалось, что в мейозисе наблюдаются большие аномалии,* которые в кратких чертах можно классифицировать следующим образом: а) в пер-

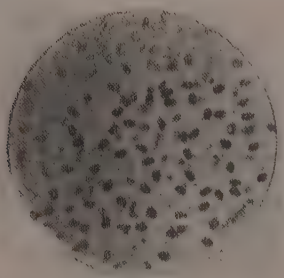
* Литература по этому вопросу будет приведена в более подробном сообщении.

вом редукционном (гетеротипном) делении наблюдается отставание хромозом и выбрасывание их за пределы ядра в плазму, b) в первом редукционном делении биваленты рассеиваются по всему ядру, начиная от полюсов, c) во втором редукционном (гомеотипном) делении наблюдается отставание хромозом при расхождении к полюсам, d) во втором редукционном делении наблюдается выбрасывание хромозом, при расхождении к полюсам, за пределы ядра в плазму.

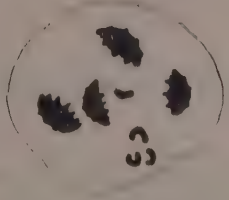
За недостатком места всех зарисовок не помещаем, приводим лишь один рисунок (фиг. 2), на котором видим одну отставшую хромозому (во втором редукционном делении при расхождении к полюсам) и три хромозомы, выброшенные за пределы ядра в плазму.

Вышеприведенные аномалии мейозиса являются характерными для полученного мутанта, эти аномалии передаются устойчиво по наследственности.

В результате таких серьезных нарушений мейозиса, которые являются наследственными, получается и большой процент стерильной



Фиг. 1. Микрофотограмма пыльцевых зерен мутанта *Pisum sativum vulgare*.
Fig. 1. Microphotogram of pollen mother cells of mutant *Pisum sativum vulgare*.



Фиг. 2. Второе редукционное деление мутанта.
Fig. 2. Second reduction division of the mutant.

пыльцы (70%), который также является наследственным. Нежизнеспособные пыльцевые зерна получаются в результате того, что во многих гаметах не хватает одной или нескольких хромозом. Например, при отставании только одной хромозомы, во втором редукционном делении, в одной из двух получающихся гамет будет не хватать этой хромозомы, и эта гамета окажется нежизнеспособной. При выбрасывании трех хромозом совсем за пределы ядра может быть несколько случаев: или эти три хромозомы принадлежат одной гамете, или одна одной, а две другие второй; во всяком случае ясно, что в результате этого чаще обе получающиеся гаметы могут стать нежизнеспособными. Так что чем больше мы наблюдаем случаев выбрасывания хромозом (по количеству хромозом), тем больший будет стерильность. Объясняется это тем, что в таких случаях чаще будут хромозомы отсутствовать как в одной, так и в другой гаметах делящегося ядра.

Для того чтобы выяснить сущность явления стерильности с генотической стороны, мы произвели прямые и обратные скрещивания мутанта с исходной родительской формой. В результате скрещиваний как

прямых, так и обратных, получился одинаковый результат. Все растения F_1 получились гигантского роста (возможно явление гетерозиса); это — фенотипический эффект. Цитологический анализ генеративных органов F_1 показал, что стерильность и аномалии мейозиса, которые имеют место в мутанте, передались от него первому поколению приблизительно на 25%. По учет жизнеспособных и пустых пыльцевых зерен производился на ацето-карминовых препаратах; пустых пыльцевых зерен оказалось приблизительно 25%, причем характерно, что анализ мейозиса у гибрида дает несколько иные результаты, чем у мутанта. В F_1 уже не наблюдается таких больших расстройств хромозомального аппарата, как это мы наблюдали в мейозисе мутанта. Как в первом, так и во втором редукционном делении F_1 нам приходилось наблюдать выбрасывание хромозом в плазму, но не больше одной хромозомы. Отсюда и меньший процент стерильности. Здесь с практической точки зрения интересным является гигантизм, который будет рассмотрен в следующей статье.

Работа ведется под руководством акад. А. А. Сапегина.

Институт генетики. Академия Наук СССР.
Москва.

Поступило
17 XII 1934.

GENETICS

EXPERIMENTAL PRODUCTION OF MUTATIONS IN *PISUM*

By S. KRAJEVOJ

II. PERMANENT SEMI-STERILITY CAUSED BY X-RAYS

(*Communicated by A. Sapehin, Member of the Ukrainian Academy, 17. XII. 1934*)

In our preceding paper (v. s., p. 552) we discussed the influence of X-rays on the zygote at the stage of young seedlings. In that case X-rays were the cause of a phenomenon which we named lingering karyotype modification. In the present paper we briefly deal with the action of X-rays on zygotes, but with an entirely different effect, for in this case X-rays caused the interesting phenomenon of permanent sterility transmitted to offspring. Seedlings of *P. Satium vulgare* (pure line 010 of the Belaya Tserkov Plant Breeding Station) were exposed to X-rays. The conditions of exposure were as follow: a large Müller tube with a wolfram anticathode, 130 kV max., 5 mA, aluminium filter 1 mm, target distance 25 cm, dosage 1000 r. This dosage (1000 r) under the above conditions is semi-lethal for *Pisum* seedlings. The exposed seedlings were planted in 1932 in a field plot. There appeared in $R(d)_1$ many röntgenomorphoses, which we shall not describe here. The next year the material was planted in family groups, so that the progeny of each $R(d)_1$ plant was sown separately under its particular number. Among the offspring of No 22 there occurred plants (see Table 1, p. 554) differing entirely in their constitution from the control plants. These plants were of interest in respect of their sterility properties. The mutant obtained markedly differed in its phenotype from the initial parent type: the leaves were bluish light green, the stalk thin and of a brownish tint, the stipules at the base (the axil of the leaf) without edging and small in size; the entire plant, as compared with the control, has a much more delicate constitution.

The most interesting property of the mutant obtained is its permanent semi-sterility. 50 per cent of the pollen grains (see Fig. 1, p. 555) are abortive, and since this property is transmitted from generation to generation, we now have $R(d)_8$. Table 1 gives a certain idea of the other biological properties of the mutant.

Table 1 shows that the number of mutant plants was three, and that only one of them matured and gave seed. Thn number of pods was 4 and the number of seeds 5, which gives an average of 1 seed per pod (more precisely, 1.2 seeds). It must also be noted that each mutant plant bears on an average two pods, which is a very low figure. Whence it can be seen that the fertility of the mutant is low and the breeding coefficient very small. The cause of the very low fertility is the high percentage of sterile pollen grains. The count of sterile pollen grains was made on aceto-carmine preparations. Fig. 1 shows a microphotograph of one of these preparations, wherein many abortive pollen grains are clearly seen. The count of many such preparations gave a mean value of 50 per cent abortive pollen grains. It was interesting to establish the causes of the sterility of the mutant. For this purpose we studied the meiosis. This investigation was carried out on aceto-carmine preparations.

It was found that considerable anomalies* occur during meiosis, which may be briefly classified as follows: a) during the first reduction (heterotypic) division there occurs a lagging behind of chromosomes and their elimination from the nucleus into the plasm, b) during the first reduction division the bivalents spread all over the nucleus, beginning with the poles, c) during the second reduction (homeotypic) division there occurs a lagging behind of the chromosomes in their separation towards the poles, d) during the second reduction division there occurs an elimination of chromosomes from the nucleus into the plasm in their separation towards the poles.

From lack of space we give only one drawing (Fig. 2, p. 555) wherein one chromosome lagging behing (in the second reduction division during their separation towards the poles) and three chromosomes eliminated from the nucleus into the plasm are to be seen.

The above described amomalies in meiosis are characteristic of the mutant obtained and are heritable.

Such serious disturbances in the meiosis, which are hereditary, result in a high percentage of sterile pollen (50%), which is also hereditary. The non-viability of pollen grains is the result of many gametes lacking one or more chromosomes. So, for instance, if only one chromosome lags behind during the second reduction division, one of the two resulting gametes will lack this chromosome and will therefore be non-viable. When three chromosomes are eliminated from the nucleus, two cases are possible: either these chromosomes all belong to one gamete, or one belongs to one gamete and two to the other. In any case, it is clear that in the majority of cases both the gametes may become non-viable. Therefore, the more cases of the elimination of chromosomes we observe (as regards the number of chromosomes) the greater will be the sterility. This is to be explained by the fact that in such cases a deficiency of chromosomes will usually occur in both the gametes of the cleaving nucleus.

In order to elucidate the nature of the phenomena of sterility from a genetic standpoint, we carried out direct and back-crossings of the mu-

* The bibliography on this subject will be appended to a more detailed paper.

tant with the initial parent form. The results of both direct and back crosses were identical. All the F_1 plants were giants (possibly a phenomenon of heterosis); such was the phenotypical effect. A cytological analysis of the reproductive organs of F_1 showed that sterility and anomalies in meiosis, which are observed in the mutant, were transmitted by it to the first generation in the proportion of approximately 25 per cent. The count of viable and abortive pollen grains was made on aceton-carmine preparations. The number of abortive pollen grains was found to be approximately 2.5 per cent. Curiously enough, an analysis of the meiosis in the hybrid yields somewhat different results than that in the mutant. Such considerable disturbances as were to be observed in the meiosis of the mutant are not observed to occur in the chromosome apparatus of F_1. Both in the first and second reduction divion of F_1 we could observe the elimination of chromosomes into the plasm, but not of more than one of them. Hence a lower percentage of sterility. From a practical standpoint the phenomenon of gigantism observed here is of interest. This question will be discussed in our next paper.

The work is being carried out under the guidance of A. A. Sapehin, Member of the Ukrainian Academy of Sciences.

Institute of Genetics,
Academy of Sciences of the USSR.
Moscow.

Received
17. XII. 1934.

ГЕНЕТИКА

ДОНЧО КОСТОВ

КОНЪЮГАЦИЯ МЕЖДУ МОРФОЛОГИЧЕСКИ РАЗЛИЧНЫМИ ХРОМОЗОМАМИ В ГИБРИДАХ ВИДОВ *NICOTIANA*

(*Представлено академиком Н. И. Вавиловым 1 I 1935*)

Некоторые виды рода *Nicotiana* имеют, повидимому, приблизительно сходные по длине, по форме и по месту перетяжки хромозомы. А другие виды *Nicotiana* имеют совершенно различные по морфологии хромозомы.

Это отмечалось многими исследователями также как и автором. *Nicotiana glauca* ($n = 12$), наиболее замечательный вид в этом отношении, имеет сравнительно более длинные хромозомы, чем хромозомы других видов *Nicotiana*, исследованных цитологически до настоящего времени ([4]).

Тем не менее длинные хромозомы *N. glauca* коньюгируют в F_1 с короткими и морфологически различными хромозомами следующих видов: *N. alata* ($n = 9$), *N. Sanderae* ($n = 9$), *N. Langsdorffii* ($n = 9$), *N. Rusbyi* ($n = 12$), *N. tomentosa* ($n = 12$), *N. paniculata* ($n = 12$), *N. glutinosa* ($n = 12$), *N. longiflora* ($n = 10$), *N. plumbagenifolia* ($n = 10$), *N. rustica* var. *texana* ($n = 24$), *N. Tabacum* var. *macrophylla* ($n = 24$), *N. Tabacum* var. *alba* и *N. Tabacum* var. *sanguinea* ($n = 24$) [([1, 2]) и более поздние исследования]. Виды, которые имеют морфологически более или менее сходные хромозомы, коньюгирующие в F_1, следующие: *N. Tabacum* с *N. sylvestris* и *N. Rusbyi*; *N. rustica* с *N. paniculata*; *N. alata* с *N. Sanderae* и с *N. Langsdorffii*; *N. Sanderae* с *N. Langsdorffii*; *N longiflora* с *N. plumbagenifolia*; *N. glutinosa* с *N. Rusbyi*, и т. д.

Хромозомы австралийского вида *N. suaveolens* морфологически несколько отличаются от хромозом американских видов: *N. alata*, *N. Sanderae*, *N. Langsdorffii*, *N. longiflora*, *N. glutinosa* и т. д., но этот вид легко скрещи-

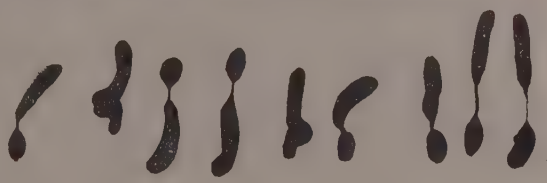
вается с некоторыми американскими и его хромозомы иногда коньюгируют почти полностью (как в гибриде *N. suaveolens* и *N. longiflora*) или частично с хромозомами упомянутых видов.

Свешникова ([5]) также сообщала о коньюгации между морфологически различными хромозомами в гибридах видов *Vicia*.

В гаплоидах *N. Langsdorffii* и *N. sylvestris* мы очень часто наблюдали коньюгацию между морфологически различными хромозомами „не гомологами".

МакКлинток ([3]) наблюдала подобное положение в гаплоидах, трисомиках, моносомиках и т. д. кукурузы. Какого рода силы действуют при коньюгации таких хромозом? Имеем ли мы те же условия, как в случаях коньюгации гомологичных, морфологически идентичных хромозом?

Общепринято считать причиной коньюгации гомологичных хромозом притяжение между аллеломорфными генами. Последние, однако, могут быть одинаковыми (*AA*) и неодинаковыми (*Aa*), когда организм гетерозиготен в отношении гена *A* или генов.



Диссоциация хромозом гибрида F_1 (*Nicotiana glauca* × *Nicotiana Langsdorffii*) в течение первой ранней анафазы редукционного деления. — Chromosome dissociations in the F_1-hybrid (*N. glauca* × *N. Langsdorffii*) during the first early anaphase of the reduction division.

Как показали исследования в различных видах *Drosophila* (*melano*, *aster*, *Willistoni*, *obscura* и *virilis*), гены не расположены в хромозомах в одном и том же порядке. Это состояние уменьшает, конечно, аффинитет между хромозомами родственных видов.

С другой стороны, множество генов, обусловливающих количественные признаки (главным образом полимерные) и расположение в различных хромозомах, может регулировать притяжение между не гомологичными и морфологически различными хромозомами в межвидовых гибридах, когда полимерные гены обладают свойством, характерным для аллеломорфных пар. Следовательно коньюгация между морфологически различными хромозомами и между „не гомологами", возможна повидимому между гомологичными сегментами (не зависимо от того насколько они малы) коньюгирующих хромозом.

Институт генетики.
Академия Наук СССР.
Москва.

Поступило
1 I 1935.

GENETICS

CONJUGATION BETWEEN MORHOLOGICALLY DIFFERENT CHROMOSOMES IN *NICOTIANA* SPECIES HYBRIDS

By DONTCHO KOSTOFF

(*Communicated by N. Vavilov, Member of the Academy, 1. I. 1935*)

Some of the species of the genus *Nicotiana* seem to have approximately morphologically similar chromosomes, in regard to length, position of the constriction, and the shape of chromosomes. But there are also some *Nicotiana* species that have strikingly different chromosomes in regard to their morphology. This has been noted by many investigators as well as by the

author. *Nicotiana glauca* ($n = 12$) is one of the most outstanding species in this respect. It has relatively longer chromosomes than any other *Nicotiana* species investigated cytologically until the present time. Nevertheless, long *N. glauca* chromosomes conjugate with much shorter and morphologically different chromosomes of the following species: *N. alata* ($n = 9$), *N. Sanderae* ($n = 9$), *N. Langsdorffii* ($n = 9$), *N. Rusbyi* ($n = 12$), *N. tomentosa* ($n = 12$), *N. paniculata* ($n = 12$), *N. glutinosa* ($n = 12$), *N. longiflora* ($n = 10$), *N. plumbagenifolia* ($n = 10$), *N. rustica* var. *texana* ($n = 24$), *N. Tabacum* var. *macrophylla* ($n = 24$), *N. Tabacum* var. *alba*, and *N. Tabacum* var. *sanguinea* ($n = 24$), in the F_1'-hybrids produced between *glauca* and these species [(1, 2) and more recent investigations]. Species that seem to have more or less morphologically similar chromosomes conjugating in the F_1'-hybrids are: *N. Tabacum* with *N. sylvestris* and *N. Rusbyi*; *N. rustica* with *N. paniculata*, *N. alata* with *N. Sanderae*, *N. alata* with *N. Langsdorffii*; *N. Sanderae* with *N. Laugsdorffii*; *N. longiflora* with *N. plumbagenifolia*; *N. glutinosa* with *N. Rusbyi*, etc.

N. suaveolens, the Australian species, has somewhat morphologically different chromosomes than the American species: *N. alata*, *N. Sanderae*, *N. Langsdorffii*, *longiflora*, *glutinosa*, etc., but it crosses readily with them and some of the chromosomes of *suaveolens* conjugate (most of them as in the hybrid *suaveolens* × *longiflora* or partially) with the chromosomes of the mentioned species. Conjugations of morphologically different chromosomes in *Vicia* species hybrids have been reported by Sweshnikova (5). In the haploids *N. Langsdorffii* and *N. sylvestris* we have observed very often conjugations between morphologically different chromosomes (non-homologous). McClintock (3) observed in *Zea* haploids, trisomics, monosomics, etc., similar conditions.

What kind of forces are active when such chromosomes conjugate? Do we have here the same conditions as in the case when homologous, morphologically identical chromosomes conjugate?

It is generally accepted that the cause for the conjugation between the homologous chromosomes is the attraction between the allelomorphic genes. The latter, however, can be equal (*AA*) and unequal (*Aa*) when the organism is heterozygous in regard to a gene (*A*) or genes. In different species the genes are not located in the same order in the chromosomes as the investigations showed in *Drosophila melanogaster*, *Willistoni*, *obscura*, and *virilis*. This condition reduces, of course, the affinity between the chromosomes of far related species. On the other hand, the numerous genes conditioning the quantitative characters (the polymeric ones in general), located in different chromosomes may regulate the attraction between non-homologous chromosomes and between the morphologically different ones in species hybrids when the polymeric genes have the property two allelomorphs have.

Consequently the conjugations between morphologically different chromosomes and between „non-homologous" chromosomes probably occurs between the homologous segments (no matter how small they may be) of the conjugating chromosomes.

Institute of Genetics
Academy of Sciences of the USSR.

Received
4. I. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1 D. Kostoff. Genetica, 12: 33—139, 1930. 2 D. Kostoff and K. Pavloff. Svedenia po zemledelieto, 12: 151—8, 1931. 3 Barbara McClintock. ZS. Zellforsch. mikr. Anat., 1933. 4 М. О. Сарана, 19: 191—287. Сборн. работ по генет. и селекц. табака. ВИТИ, стр. 180—186, 1934. 5 G. Sweshnikova. Proc. USSR Cong. Genet., 2: 244—452, 1929.

М. Ф. ГАВРИЛОВА

ОБ ОБРАТИМОСТИ ЯРОВИЗАЦИОННОГО ПРОЦЕССА

(*Представлено академиком А. А. Рихтером 7 I 1935*)

Для уточнения методики акад. Лысенко яровизации хлопчатника по различным сортам нами было использовано, в качестве лабораторного диагностического приема законченности яровизации, явление смещения изоэлектрического пункта при яровизации, описанное акад. А. А. Рихтером.

В опытах участвовали два сорта: „Навроцкий“ и „8517“. Семена были увлажнены до 60% от сухого веса и помещены при 20—25° С. Пробы для учета положения изоэлектрического пункта брались через 5, 10, 15 и 20 дней яровизации. Срезы зародыша, сделанные на ручном микротоме, проходили предварительную промывку в буферной смеси Мак-Ильвейна с *p*H ряда от 3.6 до 7.2 с интервалом в 0.2. Затем срезы окрашивались в течение 5 минут 1% водным раствором эозина и метиленблау, сочетаемыми в момент окраски. После окраски срезы опять промывались в буферной смеси Мак-Ильвейна с тем же рядом *p*H.

Промывка длилась 30—40 часов с трех- или четырехкратной сменой раствора. Тридцати- и сорокачасовая отмывка против пяти- и шестичасовой в опытах у Рихтера применялась в целях исключения сомнений в подлинности сдвижений адсорбционного пункта.

Продолжительность яровизации в днях	Навроцкий					8517				
	Контроль	5	10	15	20	Контроль	5	10	15	20
*p*H отвечающий изоэлектрическому пункту (удерживается синяя окраска)	6.0	—	5.6	5.6	6.0	6.0	6.0	6.0	5.6	6.0

Оказалось во-первых, что у испытанных сортов сдвижение изоэлектрического пункта от *p*H 6.0 у контрольных до *p*H 5.6 у яровизированных достигается в различные сроки яровизации: у „Навроцкого“ через 10 дней и у „8517“ через 15 дней (см. таблицу), а во-вторых, что увеличение срока яровизации у обоих сортов приводит к возврату изоэлектрического пункта в то положение, которое он занимал у неяровизированных семян. Если принять, что смещение изоэлектрического пункта действительно отвечает прохождению яровизационного процесса, то тогда мы вынуждены трактовать яровизацию как процесс обратимый и признать, что яровизирование семян дольше определенного срока приводит их в переяровизированное состояние — состояние аналогичное котрольным семенам, так как изоэлектрический пункт возвращается в исходное положение.

Полевые опыты по яровизации с этими же сортами хлопчатника, проведенные нашей лабораторией (1), также устанавливают, что для „На-

процкого" лучшим сроком яровизации является 10—15 дней, а для „8517" 15—20 дней.

Следовательно, смещение изоэлектрического пункта действительно отмечает законченность яровизационного процесса. Затем в полевых опытах имевшееся ускорение при 10, 15 днях яровизации пропадает при 20 днях. Это также указывает на обратимость яровизации и правильность регистрации этого процесса сдвигом изоэлектрического пункта.

Следовательно, изменение изоэлектрического пункта отражает истинную картину хода яровизации и может быть использовано в разработке методик яровизации растений. Настоящая работа продолжается в направлении использования этого метода для разработки приема яровизации многолетних хлопчатников, которые обычной методикой акад. Лысенко для яровизации хлопчатника не яровизируются.

Работа произведена под руководством проф. В. А. Новикова.

Лаборатория физиологии Центральной селекционной станции НИХИ. Ташкент.

Поступило 7 I 1935.

PLANT PHYSIOLOGY

ON THE REVERSIBILITY OF THE VERNALIZATION PROCESS

By M. GAVRILOVA

(*Communicated by A. Richter, Member of the Academy, 7. I. 1935*)

For the purpose of further elaborating Lysenko's technique of the vernalization (yarovization) of different varieties of the cotton plant, we made use of the phenomenon described by A. Richter, namely, of the displacement of the isoelectric point, for determining whether vernalization process has been completed.

Two varieties, „Navrotski" and „8517", were chosen for the experiments. The seeds were soaked to 60 per cent of their dry weight and preserved at a temperature of 20 to 25° C. Samples for determining the position of the isoelectric point were taken on the 5th, 10th, 15th, and 20th day of vernalization.

Sections of the embryo made on a hand microtome were given a preliminary washing in McIlwain's buffer solution of *p*H ranging from 3.6 to 7.2 with intervals of 0.2. The sections were then stained for 5 minutes in a one per cent aqueous solution of eosine and methylene blue united at the moment of staining. After staining the sections were again washed in McIlwain's buffer solution of the same *p*H range. The washing continued for 30 to 40 hour with 3 or 4 changes of the solution.

The thirty to fourty hour washing was introduced in place of the five or six hour washing in Richter's experiments so as to leave no doubts in the authenticity of the displacement of the adsorption point.

It was found that, first of all, in the varieties experimented upon the displacement of the isoelectric point from *p*H equal to 6.0 in the control plants to 5.6 in the vernalized ones was attained in 10 days for the „Navrotski" variety and in 15 days for the „8517" (see the table), and that, secondly, a prolongation of the time of vernalization resulted in both varieties in the isoelectric point returning to its initial position in the unvernalized seeds. If it be assumed that the displacement of the isoelectric

point really corresponds to the „run“ of the yarovization process, we then have to consider vernalization a reversible process, and to admit that vernalization prolonged beyond a certain time limit causes „oververnalization“ of the seeds. A state analogous to that of the control seeds, for the isoelectric point returns to its initial position.

Duration of vernalization in days	Navrotski					8517				
	Control	5	10	15	20	Control	5	10	15	20
*p*H corresponding to the isoelectric point (blue colour is retained) . . .	6.0	—	5.6	5.6	6.0	6.0	6.0	6.0	5.6	6.0

Field experiments on the vernalization of the same cotton plant varieties carried out by our laboratory [1] proved that the most favourable duration of the vernalizing process is 10 to 15 days for „Navrotski“ variety and 15 to 20 days for the „8517“ variety. Thus, the displacement of the isoelectric point actually indicates the completion of the vernalization process. Moreover, the acceleration observed in field experiments in the case of 10—15 days of vernalization disappears when the vernalization period is increased to 20 days. This likewise points to the reversibility of vernalization and to the accuracy of the method under consideration. Consequently, the displacement of the isoelectric point reflects the process of vernalization and may be turned to account in working out the technique of plant vernalization. This work is being continued for the purpose of elaborating the methods of vernalizing perennial cotton plants that cannot be vernalized by Lysenko's usual technique.

This work was carried out under the guidance of Prof. V. A. Novikov.

Physiological Laboratory,
Central Plant Breeding Station,
Cotton Plant Institute.
Tashkent.

Received
7. I. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] Т. Д. Лысенко. Бюллетень яровизации, №№ 1—4. T. Lysenko. Bulletin of Vernalization, № 1—4. [2] А. А. Рихтер. Природа, № 2, 1934. A. Richter. Priroda (Nature), № 2, 1934. [3] В. И. Цивинский. Сборник работ по яровизации под общим названием „Яровизация как метод качественного улучшения и количественного увеличения урожая хлопчатника“, Ташкент, САОГИЗ, стр. 7—16. V. Civinskij. Vernalization as a Method of Improving and Increasing the Yield of Cotton, p. 7—16. Tashkent, 1934.

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Л. И. СЕРГЕЕВ

СОЛЕВЫНОСЛИВОСТЬ ПШЕНИЦ В СОРТОВОМ РАЗРЕЗЕ

(*Представлено академиком А. А. Рихтером 19 XII 1934*)

Одним из естественно-исторических препятствий к поднятию урожайности в засушливом Юго-Востоке является почвенное засоление

(Ноябрьская сессия Академии Наук СССР 1933 г.). Повышенное содержание легко растворимых солей (главным образом Na_2SO_4, NaCl) в почвенных горизонтах обусловливает высокое осмотическое давление почвенного раствора, затрудняющее деятельность корневой системы и ядовитое ионное воздействие на плазму растительных клеток (А. А. Рихтер). Вследствие этого культурное растение дает сниженный урожай с изменением качества последнего. Так, основная культура Юго-Востока, яровая пшеница вместе с резким снижением урожаев на засоленных почвах дает зерно с измененным соотношением основных запасных веществ в сторону увеличения относительных количеств белковой части (Альтергот и Сергеев).* Поэтому выведение сортов с повышенной выносливостью почвенного засоления представляет большой практический интерес.

Отношение пшениц к солям щелочных металлов

Автором была произведена диагностика нескольких сортов пшениц на выносливость к основным типам почвенного засоления — сульфатному (Na_2SO_4) и хлоридному (NaCl). В основу исследования была положена методика акад. А. А. Рихтера. Пятьдесят зерновок каждого сорта проращивались в приборах Бухингера в течение 10 дней на солевых растворах и дестиллированной воде. Сумма процентов проросших и развивающихся зерновок на различных концентрациях (от 0.3 моля до 0.6 моля), с внесением поправки на всхожесть (% проросших на дестиллированной воде), принималась за коэффициент солевыносливости сорта к данной соли. В табл. 1 приводим коэффициенты солевыносливости для некоторых сортов (табл. 1).

Таблица 1—Table 1

Сорта пшениц Variety of wheat	Коэффициент солевыносливости Coefficient of salt resistance	
	NaCl	Na_2SO_4
I. Яровые—Spring wheats		
а) Твердые — Hard		
Hordeiforme 432	101.9	10.0
Melanopus 69	106.0	0
б) Мягкие — Soft		
Albidum 604	198.0	84.0
Lutescens 62	214.0	60.0
II. Озимые—Winter wheats		
Lutescens 329	296.0	128.0

Из приведенных цифр можно сделать следующие заключения:

1. Озимые пшеницы солевыносливее яровых, особенно по сульфату натрия.

2. Наименьшую солевыносливость имеют из яровых твердые пшеницы.

3. Сульфат натрия в изомолярных концентрациях более ядовит для пшеницы, чем хлорид натрия.

* Печатается.

Изложенные заключения сделаны для ранних фаз развития. С дальнейшим развитием, как показали работы Гаррисона и Кинга, Смирнова и Беккер-Ржевской, солевыносливость растения увеличивается. Но соотношение солевыносливостей различных видов по данным Стоклаза остается без изменений. Для проверки установленных нами коэффициентов солевыносливости на ранних фазах развития, мы провели относительное определение солевыносливости пшениц и в другие фазы развития. Так, биохимический анализ надземных частей пшениц, выращенных в сосудах при различных степенях засолений (0.1—0.4 моля) в фазу 3—4 листьев показал, что засоление у твердых пшениц снижает силу амилазы и накопление различных форм углеводов в значительно бо́льших пределах чем у мягкой пшеницы (см. табл. 2).

Таблица 2—Table 2

Засоление в молях Salinity in moles	Сила амилазы в % Force of amylase in %		Сумма углеводов в % глюкозы Total of carbohydrates in % of glucose	
	Мягкая Soft	Твердая Hard	Мягкая Soft (*lutescens* 62)	Твердая Hard (*melanopus* 69)
0.0	6.8	—	9.6	12.4
0.1	9.3	6.0	—	13.6
0.2	9.5	1.0	19.8	15.4
0.3	10.8	0.2	12.1	8.4
0.4	7.8	—	9.5	6.0

Та же закономерность была установлена и в фазу цветения по интенсивности дыхательного процесса* и динамике устьичного аппарата.

Срезанные листья твердой *melanopus* 69 после суточного стояния в 0.3 м NaCl увеличили интенсивность дыхания по сравнению с контролем (на дестиллированной воде) на 184%, в то время как мягкая лютесценс 62 — только на 30% (см. табл. 3).

Просмотр устьичного аппарата (метод В. С. Ильина) показал, что у твердой на солевом растворе большинство устьиц открыты, а у мягкой и обоих контролей — закрыты.

Расы пшеницы по солевыносливости внутри сорта

Помимо сортовых различий солевыносливость может быть неодинаковой у одного и того же сорта при вегетированим в различных почвенных условиях. Семена из урожая с засоленных почв развивают более солевыносливые растения чем семена того же сорта из урожая с незасоленных почв. Так, определения коэффициента солевыносливости для двух чистых линий: *albidum* 604 и *melanopus* 69 из урожая на полях ВИЗХ** (отсутствие засоления) и Валуйской опытной мелиоративной станции*** (слабое и среднее засоление) обнаружили значительную разницу (см. табл. 4).

Сделав допущение о неоднородности сорта в отношении к почвенному засолению мы провели кратковременные вегетационные опыты.

* Как показал С. П. Костычев, для случая механического повреждения растений, и В. С. Ильин, для завядания, увеличение интенсивности дыхания может характеризовать снижение жизненности растения.

** ВИЗХ — Всесоюзный институт зернового хозяйства (Саратов).

*** Находится на юге Республики немцев Поволжья.

Таблица 3—Table 3

Название сорта Variety	Выделено CO_2 в мг на 1 г зеленой массы в 1 час Elimination of CO_2 in mg per 1 g of green mass during 1 hour	
	H_2O	0.2 mole NaCl
Lutescens 62	1.60	2.08
Melanopus 69	1.52	4.32

Таблица 4—Table 4

Название сорта и экология Variety and ecology	Коэффициент солевыносливости Coefficient of salt resistance	
	NaCl	Na_2SO_4
Albidum 604		
Без засоления — Non-saline soil	198.0	84 0
При засолении — Saline soil	238.0	80.0
Melanopus 69		
Без засоления — Non-saline soil	106.0	0
При засолении — Saline soil	127.2	2.0

Семена двух пшениц: *lutescens* 62 и *melanopus* 69 после трехдневного проращивания, соответственно на 0.3 и 0.2 моля NaCl были разделены на две фракции: проросшие и непроросшие. Высеянные и отдельные вегетационные сосуды при различных степенях засоления (0.2, 0.3, 0.4 моля NaCl) разделенные фракции показали совершенно различное отношение к засолению. Фракция проросших семян обоих сортов выделялась более пышным развитием, более ранним наступлением фаз развития и накоплением значительно бо́льших количеств сухого вещества в надземных частях (определение сделано перед выходом в трубку). Проведенные исследования позволяют предположить в пределах сорта наличие физиологических рас по солевыносливости. Повышение солевыносливости сорта при культуре на засоленных почвах следует объяснить стихийно-идущим отбором солевыносливых рас внутри сорта. Поэтому метод отбора элиты на ранних фазах развития, рекомендованный Пиеску, мы считаем весьма перспективным для селекции пшениц на солевыносливость.

Отношение пшениц к солям многовалентных катионов

Представляет большой интерес также отношение различных сортов пшениц и к солям многовалентных катионов. В качестве такового нами была избрана сернокислая соль алюминия. И. Знаменский считает, что различная реакция на ион аллюминия обусловлена степенью ксероморфности сорта пшеницы. При постановке нашего исследования мы рассматриваем активный ион алюминия как ион с большой активностью способной сильно смещать заряд коллоидов живой плазмы. Этим следует

объяснить ядовитость иона аллюминия в очень небольших дозах. Исследование было проведено методом акад. А. А. Рихтера со включением учета сухого веса 10-дневных проростков, освобожденных от эндосперма. Для подтверждения предположений о сущности ядовитого воздействия иона Al на живую плазму растений, производилось особое проращивание с внесением кроме алюминия химически-эквивалентного количества PO_4^{III} — аниона, обладающего также большой активностью, но несущего противоположный заряд.* В качестве контроля служило проращивание на дестиллированной воде и растворе фосфорной кислоты с *p*H, равном кислотности растворов сернокислого алюминия. Некоторые данные приводим в табл. 5.

Таблица 5—Table 5

Название раствора Name of solution	*Melanopns* 69			*Caesium* 111		*Lutescens* 329	
	*p*H	Количество проросших в % Quantity germinated in per cent	Сухой вес в г ** Dry weight in grams ***	Количество проросших в % Quantity germinated in per cent	Сухой вес в г Dry weight in grams	Количество проросших в % Quantity germinated in per cent	Сухой вес в г Dry weight in grams
1. H_3PO_4	3.60	96	0.905	96	0.853	99	0.700
2. 1 часть Al на миллион частей H_2O . . . . . 1 part of Al to a million parts of H_2O	3.80	97	0.895	99	0.810	98	0.659
3. 10 частей Al на миллион частей H_2O . . . . . 10 parts of Al to a million parts of H_2O	3.80	98	0.739	98	0.725	99	0.594
4. 10 частей Al + эквивалентное количество H_3PO_4 . . 10 parts of Al + equivalent quantity of H_3PO_4	3.60	97	0.810	97	0.780	97	0.658
5. Дестиллированная вода . . Distilled water	6.15	96	0.950	99	0.833	100	0.700

После 10-дневного проращивания *p*H всех растворов (кроме дестиллированной воды) был сильно сдвинут в сторону снижения кислотности. Из полученных данных следует, что 1—10 частей Al в миллионе частей воды (в виде сульфата), не влияя на всхожесть, сильно снижает сухой вес проростков. Наибольшая выносливость у мягкой *caesium*, потом идет озимая *lutescens* 329 и наименьшая выносливость у твердой *melanopus* 69. Внесение химически эквивалентного количества фосфорной кислоты снижает токсичность алюминия, притом тем больше, чем более чувствителен сорт. Различное отношение сортов было обнаружено и к кислой

* Проф. А. И. Потаповым рекомендовано для борьбы с токсическим алюминием в субтропиках, внесение больших доз суперфосфата.

** Для определения сухого веса брались все проростки из высаженных зерновок.

*** Introduction of large doses of superphosphate has been recommended by Prof. A. I. Potapov for combating toxic aluminum in the subtropics.

среде (pH = 3.60). В то время, как твердая дала сниженный урожай, а озимая не обнаружила вредного действия, мягкая даже значительно увеличила урожай в кислой среде по сравнению с контролем. Попутно проводились работы по калориметрическому определению активного алюминия. К списку индикаторов, рекомендованных проф. А. И. Потаповым, мы можем присоединить вытяжку из венчиков *Adonis volgensis*, оказавшуюся, кроме того, не плохим индикатором и на ион двухвалентного железа.

Дальнейшие работы проводятся в направлении изучении сущности реакции растительного организма на засоление с целью получения наиболее эффективных методов выделения солевыносливых форм культурных растений.

Саратовский государственный университет.

Поступило
19 XII 1934.

PLANT PHYSIOLOGY

SALT RESISTANCE OF WHEATS IN DEPENDENCE ON VARIETY

By L. SERGEJEV

(*Communicated by A. Richter, Member of the Academy, 19. XII. 1934*)

One of the natural and historical obstacles to an increase of productiveness in the arid south-east is the salinity of the soil (November Session of the Academy of Sciences of the USSR, 1933). An increased content of easily dissolved salts (chiefly Na_2SO_4, NaCl) in the soil causes a high osmotic pressure of the soil solution, which hinders the activity of the root system, and has a poisonous ionic action on the plasma of vegetable cells (A. A. Richter). As a result of this, the cultivated plant gives a lowered productivity with qualitative changes. Thus, the basic crop of the south-east, spring wheat, together with the sharp reduction of productivity on salty soils, gives a grain with the proportions of the principal reserve substances changed in the respect of an increase of the relative amount of albumins (Altergot and Sergejev). Consequently, the introduction of varieties having a higher power of resistance to soil salinity presents a great practical interest.

The Response of Wheats to the Salts of the Alkaline Metals

The author carried out determinations of the resistance of several varieties of wheat to the principal types of soil salinity — the sulphate (Na_2SO_4) and the chloride (NaCl). The method of academician A. A. Richter was taken as the basis of the investigation. Fifty grains of each sort were germinated in Buchinger apparatus for 10 days in the salt solutions and in destilled water. The sum of the percentage of grains germinating and developing in the various concentrations (from 0.3 to 0.6 mole) with corrections for „germinativeness“ (per cent of germinations in destilled water) was taken as the coefficient of salt resistance of the variety to the given salt. In Table 1 the coefficients of salt resistance for several varieties are shown (p. 564).

The following conclusions may be drawn from the data given:

1. Winter wheats have greater salt resistance than spring wheats, especially with respect to sodium sulphate.

2. Of the spring wheats the hard varieties have the least salt resistance.

3. Sodium sulphate in isomolar concentrations is more poisonous for wheats than sodium chloride.

The conclusions set forth hold for the earlier stages of development. With further development, as the works of Harrison and King, Smirnov, and Becker-Rževskaja have shown, the salt resistance of plants increases. But the relative salt resistance of the various varieties, according to the data of Stoklasa, remains unchanged. In order to test the coefficients of salt resistance that we established for the early stages of development, we carried out comparative determinations of the salt resistance of wheat in other phases of its development. Thus, bio-chemical analysis of the overground parts of wheat germinated in vessels of various strength of salinity (0.1 to 0.4 moles) at the stage of 3 to 4 leaves showed that salinity in the case of the hard wheats diminishes the force of amylase and the accumulation of various forms of carbohydrates to a considerably greater degree than in the case of soft wheats (see Table 2, p. 565).

The same principle was established also in the phase of flowering by reference to the intensity of the respiratory process* and the dynamics of the stomatic apparatus.

The leaves of the hard *melanopus* 69, cut after a day's standing in 0.3 mole NaCl increased their intensity of respiration in comparison with the control (in destilled water) by 184 per cent, whilst under the same conditions soft *lutescens* 62 increased only 30 per cent (see Table 3, p. 566).

An examination of the stomatic apparatus (method of V. S. Iljin) showed that in the case of the hard wheat in salt solution the majority of the stomata were open, and in the case of the soft and of both controls were closed.

Races of Wheat according to Salt Resistance within the Variety

Along with a varietal difference of salt resistance there may be an inequality within one and the same variety when grown in different soil conditions. Seeds from a crop on a saline soil develop a more salt resistant vegetation than seeds of the same variety from a crop on a non-saline soil. Thus, a determination of the coefficient of salt resistance for two pure lines, *albidum* 604 and *melanopus* 69 from a crop on the fields of the All-Union Institute of Grain Farming** (absence of salinity), and from the fields of Valuisk Experimental Drainage Station*** (weak and moderate salinity), revealed a considerable difference (see Table 4, p. 566).

Making allowance for ununiformity of variety in relation to soil salinity we conducted some short germination experiments.

Seeds of the two wheats: *lutescens* 62 and *melanopus* 69, after a 3-day germination, respectively in 0.3 and 0.2 mole. NaCl, were divided into two groups of portions: germinated and not germinated. Sown in separate vegetating vessels with various degrees of salinity (0.2, 0.3, 0.4 mole NaCl), the two groups showed entirely different response to salinity. The group of germinated seeds of both varieties showed a more exuberant develop-

* As S. P. Kostyčev showed for cases of mechanical injury of plants and V. S. Iljin for withering, an increase of the intensity of respiration may be due to a lowering of the vitality of a plant.

** Saratov.

*** Situated in the South of the German Republic of the Volga District.

ment, a quicker growth, and the accumulation of considerably greater quantity of dry substance in the parts above the earth (the determination was done before stalk shooting). The investigations carried on give us reason to suppose the presence of physiological races as regards salt resistance within the bounds of a variety. An increase of the salt resistance of a variety through cultivation on saline soils must be explained by a spontaneous selection of salt resisting races within the variety. Consequently we consider the method of selection of the best in the early stages of development recommended by Piescu, quite promising.

The Response of Wheat to Multivalent Kation Salts

The response of various kinds of wheat to the salts of multivalent kations also affords great interest. As a representative of this sort we chose aluminum sulphate. I. Znamenskij considers that the different responses to the aluminum ion are due to the degree of xeromorphism of the variety of wheat. We regarded the aluminum ion as an ion of great activity. Thus must be explained the poisonousness of the aluminum ion in very small doses. The investigation was carried out according to the method of Academician A. A. Richter with inclusion of a calculation of the dry weight of 10 day sprouts freed of their endosperm. In order to elucidate the nature of the poisonous action of the Al ion on the living plasma of the vegetation, a special germination experiment was carried out with the introduction, besides aluminum, of a chemically equivalent quantity of the PO_4^{III} anion, which possesses likewise a high activity but carries an opposite charge.* Germinations in destilled water and a solution of phosphoric acid with *p*H equal to the acidity of the solutions of aluminum sulphate served as controls. We give some of the data in Table 5 (p. 567).

After 10 days of germination the *p*H of all solutions (except destilled water) were greatly weakened in acidity. From the data obtained it follows that 1 to 10 parts of Al in a million parts of water (in the form of sulphate), without influencing the germinativeness, strongly reduces the dry weight of the sprouts. The greatest resistance is possessed by the soft *caesium* 111, after that comes the winter wheat *lutescens* 329, while the least resistance is found in the hard *melanopus* 69. Introduction of a chemically equivalent quantity of phosphoric acid lowers the toxicity of aluminium, acting the more strongly the more sensitive the variety. Varying responses of varieties were revealed as well to the acid medium ($pH = 3.60$). At the same time that the hard variety gave a reduced crop and the winter variety showed no harmful action, the soft variety gave a considerable increase of crop in the acid medium, compared with the control.

At the same time, work in the calorimetric determination of active aluminum was carried on. To the list of the indicators recommended by Prof. A. I. Potapov we can add: extract from the corollas of *Adonis volgensis*, which has proven to be, besides that, not a bad indicator for the ion of bivalent iron as well.

Further work is being carried on in studying the nature of the response of the vegetable organism to salinity of the soil with the object of finding the most effective methods of selecting the salt resistant forms of cultivated plants.

Saratov State University.

Received
19. XII. 1934.

---

* To determine the dry weight all the sprouts from 100 transplanted seedlings were taken.

С. В. СОЛДАТЕНКОВ

ИСКУССТВЕННОЕ ДОЗРЕВАНИЕ СУБТРОПИЧЕСКИХ ПЛОДОВ ПРИ ПОМОЩИ ВИННОГО СПИРТА И ЭТИЛЕНА

(*Представлено академиком А. А. Рихтером 7 I 1935*)

У нас в Союзе искусственному дозреванию плодов, несмотря на его большое значение в плодоводстве, до сих пор не уделяется внимания. Грунтовые томаты в Ленинградской области, в силу климатических условий даже в лучшие годы вызревают только на 15—20%, а в Московской области на 40—50%. Главная масса плодов убирается в незрелом виде и зелеными идет в солку.

Из цитрусовых — основной культуры наших влажных субтропиков — только одни мандарины достигают спелости в половине ноября, когда и производится их массовая уборка. Лимоны и апельсины в это время не обнаруживают и признаков созревания. Их приходится убирать в незрелом виде в конце ноября во избежение повреждений от возможных, хотя и кратковременных заморозков. В это время, обычно, укутывают на зиму и лимонные деревья.

Быстро развивающееся советское субтропическое плодоводство уже сейчас охватывает только в одном Аджаристане площадь в 1664 га, занятую миллионом деревьев. К концу второй пятилетки эта площадь возрастает до 6181 га. Первое место здесь принадлежит мандаринам, лимонам и апельсинам.

Полноценное использование урожая томатов — доведение их до полной зрелости — в Ленинградской и Московской областях вполне возможно методом искусственного дозревания. Не менее ценен этот прием и для субтропических плодов, как на местах культуры их, так и в центрах потребления. Лимон, убранный в ноябре, „доходит“ до зрелого состояния при хранении только через полтора-два месяца. Придать ему соответствующую окраску и аромат методом искусственного дозревания можно в течение 8—10 дней, даже в начале ноября. Замечательный плод — японская хурма (*Diospyros kaki* L.) богат витаминами, содержит до 17% сахара, но благодаря своему вяжущему вкусу до сих пор в наших центрах не нашел потребления. Устранение вяжущаго вкуса — дело буквально, трех-четырех дней.

Многие вполне зрелые фрукты и томаты не выдерживают длительных перевозок, поэтому плоды обычно снимают за несколько дней до полного созревания в стадии так наз. съемной спелости. В этом состоянии они более транспортабельны и к моменту прибытия „доходят“ — созревают вполне. Однако, перевозка плодов в полузрелом состоянии связана с известным риском из-за длительности перевозки, а неизбежная „пестрота“ в зрелости таких плодов не дает возможности снабжать стандартным материалом в нужном количестве.

В США благодаря работам Денни [1] Роза [2] и особенно Гарвея [3] уже давно введен промышленный способ дозревания этиленом самых различных плодов. Этот метод позволяет американцам удовлетворять потребность в зрелых плодах своевременно и в любом количестве. Перебрасывая за тысячи километров из районов культуры недозревшие плоды, они в центрах потребления производят искусственное дозревание. В зависимости от сорта и степени развития плода применяя этилен в концентрации 1 : 1000 в герметических камерах, при 18 — 21°, можно сделать плод

совершенно зрелым в несколько дней. Опыты американских исследователей вызвали у нас в Союзе большой интерес, в результате чего появился ряд работ: Козлова (4) Кюза (5) и Церевитинова (6). Но за исключением исследования Н. Н. Иванова, С. М. Прокошева и Габунии (7), дело ограничилось повторением американских опытов на наших плодах в лабораторном масштабе. Опыт производственной постановки дозревания томатов этиленом в Москве и Ленинграде ожидаемых результатов не дал.

Экспериментальная часть

Расширяя и углубляя работу по искусственному дозреванию плодов методом инъекции винного спирта и обработки парами его (8), мы осенью 1934 г. испытали эти приемы на цитрусовых — мандаринах, лимонах, апельсинах и на японской хурме в Батумском ботаническом саду. Обработка парами спирта в нашей постановке не дала такого эффекта, как инъекция за исключением хурмы. Поэтому мы обратились к этилену. Наиболее эффективное из всех ныне известных средств искусственного дозревания — этилен — у нас в Союзе не является широко доступным. Он не производится в промышленном масштабе в чистом виде; применение его требует газового баллона, счетных приборов. Мы решили пользоваться этиленом не в газообразном состоянии, а его растворами, что делает метод вполне доступным в любом хозяйстве. Лучшим растворителем этилена для искусственного дозревания является винный спирт. Будучи сам стимулятором дозревания, он в то же время абсолютно безвреден в тех количествах, которые употребляются в опытах. Этилен, полученный обычным лабораторным путем, после промывания крепкой серной кислотой и щелочью пропускается в склянки с 96° спиртом в течение полутора-двух часов. Растворимость этилена при 0° и 760 мм — 3.54 объема на один объема спирта. Количество этилена, растворяющегося в условиях получения (20—23° С), хотя и ниже, но все же вполне достаточное для дозревания. Опыты велись сначала в 10-литровых эксикаторах, а потом в фанерных чайных ящиках емкостью в 150 л. Температура 18—21° С. Влажность в камерах создавалась водой, налитой в кристаллизаторы. Результаты следующие:

1. Японская хурма (*Diospyros kaki* L.). Сорта „Хачиа", „Мару", „№ 5", „Jama-Jamon", „Дай-дай" и другие Батумского ботанического сада. В эксикатор помещалось 10—15 плодов хурмы и вводилось всегда 1.5 см^3 препарата — спирта, насыщенного этиленом. Через каждые 24 часа эксикаторы проветривались, производилась новая зарядка препарата. Через три-четыре дня все плоды обнаруживали явные признаки созревания — приобретали окраску и мягкость зрелого томата и были совершенно лишены вяжущего вкуса. Последующие опыты показали, что для дозревания всех сортов хурмы нет необходимости производить проветривание и повторную зарядку. Достаточно выдержать в течение 3—4 дней подряд в атмосфере спирта и этилена, чтобы получить совершенно зрелый плод. После предварительных опытов были использованы фанерные ящики с полками. Плоды укладывались в количестве 15—18 кг, а в некоторых случаях 32 кг в ящик; крышка заклеивалась по щелям бумагой. Через отверстие пипеткой вводилось в кристализатор, стоявший на полке, 20 см^3 препарата. Отверстие закрывалось каучуковой пробкой. Плоды находились в парах спирта и этилена без проветривания и новой зарядки 72—96 часов. Результаты получались те же, что и в эксикаторах. Опыт, поставленный для выяснения плотности укладки плодов при со-

зревании, показал, что 23 кг на 45 л (предельная плотность укладки) дает совершенно такой же результат, как и первые опыты. Всего для опытов было использовано свыше 3000 плодов хурмы, весом в 368 кг. Результат был неизменен. Необработанные контрольные плоды частично созревали на 25—30 дней позже в зависимости от сорта, причем значительное количество их при этом усыхало и загнивало.

2. Лимоны. Опыты проводились с сортом „Ново-Афонский" из Батумского ботанического сада и из Треста совхозов Аджаристана. Схема эксперимента аналогична опытам с хурмой. Испытано 6000 плодов. Снятые с дерева 5 ноября плоды приобретали желтую окраску и аромат на 8—10—12-й день обработки в камерах. Для лимонов оказалось необходимым проветривание через 48 часов, а следовательно и новая зарядка. Всего требовалось 4—5—6 зарядок. Максимальная плотность укладки в этих опытах 500 плодов на 210 л объема камеры.

3. Апельсины. Опыты проведены с двумя сортами „Washington navel" и „Турецкий" Батумскаго сада и Треста совхозов Аджаристана. Условия те же, что и для лимона. Испытано 400 плодов. Апельсины приобретали оранжевый и оранжево-красный цвет через 6—8—10 дней. Опыты с манларинами сорта „Уншиу" дали также положительный результат. Приведенные результаты позволяют предложить раствор этилена в спирту, как весьма доступный любому хозяйству способ искусственного дозревания плодов. Он делает излишним сложное оборудование, необходимое при пользовании газообразным этиленом, и дает наиболее рентабельные нормы закладки плодов в камеры.

Институт физиологии растений.
Академия Наук СССР.
Москва.
Батумский ботанический сад.
Батум.

Поступило
7 I 1935.

PLANT PHYSIOLOGY

ARTIFICIAL RIPENING OF SUBTROPICAL FRUIT BY MEANS OF ALCOHOL AND ETHYLENE

By S. SOLDATENKOV

(Communicated by A. Richter, Member of the Academy, 7. I. 1935)

Notwithstanding the great importance of artificial ripening of fruit from the viewpoint of horticulture, this problem has not yet received due attention in the USSR. Under the climatic conditions of the Leningrad region only 15 to 20 per cent of tomato field crops reach maturity, even in the best years. The percentage for the Moscow region is 40—45. The greater part of tomatoes are picked immature and pickled green.

The chief produce of our moist subtropics are the citrus fruits, of which only mandarins attain maturity, by the middle of November, when they are harvested. At that time lemons and oranges still show no signs of approaching maturity, so that these fruits have to be gathered unripe at the end of November, to save them from the effects of possible frosts. It is also usual to wrap up lemon trees at this time.

Soviet subtropical horticulture is developing rapidly and already occupies in Adjaristan alone an area of 1664 hectares with millions of trees. This area must attain 6181 hectares by the end of the Second Five-Year Plan. The principle products are mandarins, lemons, and oranges.

By means of artificial ripening it is quite possible to bring the tomato crops of the Leningrad and Moscow regions to a completely mature condition and thus to get the greatest benefit. This method might be applied with like advantage to subtropical fruit, both in the orchards and in the centres of consumption. Lemons gathered in November reach maturity only in one and a half or two months, while by means of artificial ripening the necessary colour and aroma may be attained in 8 or 10 days, even in early November. The Japanese persimmon (*Diospyros kaki* L.) is a remarkable fruit, rich in vitamins and containing up to 17 per cent sugar. Its astringent taste, however, prevents it from becoming an article of consumption in our country. The elimination of this astringent taste is a matter of only three or four days.

Many fruits and tomatoes cannot stand transportation to great distances when fully ripe. They are, therefore, usually gathered in the stage of so-called „picking ripeness", several days before full maturity. They stand transportation much better in such a condition and are fully ripe by the time they reach their destination. But the shipment of fruit in a semi-ripe state entails certain risks. Moreover, it becomes impossible to deliver the necessary quantities of fruit of standard quality, because of the inevitable diversity in the ripeness of such fruit.

Thanks to the works of F. E. Deny (1), S. T. Rosa (2), and especially R. B. Harvey (3), the method of artificial ripening of fruit by means of ethylene was long ago introduced on a commercial scale in the USA. This method enables the Americans to satisfy the demand for fruit in good time and in any quantity. Unripe fruit is transported over thousands of kilometres from the producing regions and is then artificially brought to maturity in the centres of consumption.

Depending on the variety and the degree of ripeness, fruit can be brought in a few days to complete ripeness by applying ethylene (concentration 1 : 1000) in air-tight chambers at a temperature of 18—21°C. The American experiments aroused much interest in the USSR, and a number of papers dealing with the subject appeared in our Union, namely those of Kozlov (4), Kiuz (5), Cerevitinov (6). All these were but repetitions of the American experiments as applied to our fruits and on a laboratory scale. The only exception was the investigation by N. Ivanov, S. Prokošev and M. Gabunia (7). Experiments on the artificial ripening of tomatoes by ethylene on an industrial scale in Moskow and Leningrad did non yield the results expected.

Experimental Part

Extending the scope of the experimental work on the artificial ripening of fruit by the method of alcohol injection and treatment by alcohol vapour (8), we tested this method on citrus fruits — mandarins, lemons, oranges, — and on Japanese persimmon in the Batum Botanical Gardens in autumn, 1934. In our experiments treatment with alcohol vapour was less effective than injection, with the exception of persimmon. We, therefore, turned to ethylene. Ethylene, which is the most effective of all known agent of artificial ripening, is difficult to obtain in our Union. Pure ethylene is not manufactured in commercial quantities. Its use involves gas cylinders and recording instruments. Therefore, we decided to make use of ethylene solutions instead of ethylene gas, thus making it possible to apply this method on any farm. The best solvent of ethylene for the purposes of artificial

ripening is alcohol. Acting itself as a stimulus to ripening, alcohol is at the same time absolutely harmless in the quantities that were used in the experiments. The ethylene produced by the usual laboratory method is washed in strong sulphuric acid and alkali and passed for $1^1/_2$ or 2 hours through flasks with 96° alcohol. The solubility of ethylene at 0° C, and 760 mm is 3.54 volumes per unit volume of alcohol. The quantity of ethylene dissolved under conditions of production (20—23° C) is lower, but still amply sufficient for hastening the process of ripening. The experiments were at first carried on in 10 litre exsiccators and later in ordinary plywood tea boxes of 150 litres capacity. The temperature was 18—21° C. The humidity in the chambers was provided by water in crystallizing basins. The following results were obtained.

1. Japanese persimmon (*Diospyros kaki* L.). Varieties „Hachia", „Maru", „No 5", „Jama-Jamon", „Day-Day", and others, from the Batum Botanical Gardens.

10—15 persimmons were placed in the exsiccator. In all cases the same quantity of alcohol saturated with ethylene was introduced, namely 1.5 cm^3. Every 24 hours the exsiccators were aired and recharged. After three or four days all the fruits showed signs of ripening — they acquired the colour and softness of ripe tomatoes, and the astringent taste entirely disappeared. Subsequent experiments showed that it is not necessary to air and recharge the chamber in ripening any of the persimmon varieties. It is enough to keep them for 3 or 4 consecutive days in an atmosphere of alcohol and ethylene. After preliminary experiments plywood boxes with shelves were employed. From 15 to 18 kg and in some cases even 32 kg of fruit were packed in each of the boxes. The chinks of the lid were pasted with paper. 20 cm^3 of the solution was introduced by a pipette into a crystallizing basin placed on a shelf. The opening was then stopped with a rubber plug. The fruits were kept for 72 to 96 hours in an atmosphere of alcohol and ethylene vapour without airing or recharging. The results obtained were the same as in the exsiccator. An experiment carried out to determine the permissible compactness of packing the fruit showed that with 23 kg per 45 litres (maximum compactness) the same results are obtained as in the first experiments. In all, 3000 persimmons weighing 368 kg were used in these experiments. The result obtained was in all cases the same. Part of the control fruits attained maturity 25—30 days later, depending on the variety, while a considerable part of them dried or rotted.

2. Lemons. The experiments were carried out with the „Novy Afon" variety from the Botanical Gardens and from the Trust of the Adjaristan State Farms. The plan of the experiments was analogous to that used in the case of persimmons. 6000 lemons were tested. Picked from the trees on November 5 they took on a yellow colour and aroma on the 8th, 10th, or 12th day of treatment in chambers.

In the case of lemons, airing and recharging were found necessary every 48 hours. In all, from 4 to 6 rechargings were necessary. The maximum compactness of packing in these experiments was 500 lemons per chamber 210 litres in volume.

3. Oranges. The experiments were carried out with two varieties, the „Washington navel" and the „Turkish" of the Batum Botanical Gardens and the Adjaristan State Farm Trust. The conditions were the same as those in the experiments with lemon. 400 oranges were treated. They acquired an orange-red colour in 6 to 10 days. Experiments with mandarins of the „Unshiu" variety gave the same positive results.

The above results justify us in recommending the solution of ethylene in alcohol as a method of artificial fruit ripening that can be adopted by any farm. This method makes it possible to dispense with the complicated equipment that is necessary when ethylene gas is used. It also permits the most profitable compactness of packing the fruit in the chambers.

Institute of Plant Physiology,
Academy of Sciences of the USSR.
Moscow.
Batum Botanical Gardens.

Received
7. I. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] F. E. Denny. Journ. Agr. Res., 22, p. 327—329, 1924; Bot. Gas., 77, 322, 1924. [2] S. T. Rosa. Proc. Amer. Soc. Hort. Sci., 22, p. 315—322, 1925. [3] R. B. Harvey and L. O. Regeimbal. Proc. Amer. Soc. Plant Physiologists, Abstracts of papers, Philadelphia, 1926. [4] В. М. Козлов. Субтропики, 1—2. 1—14, 1929. V. Kozlov. Subtropics, 1—2, 1—14, 1929. [5] П. П. Кюз. Плодоовощное дело, 5—6 и 7—8, 1930. P. Kiuz. Plodoovoshchnoye delo (horticulture), 5—6 and 7—8, 1930. [6] В. Ф. Церевитинов. Тр. Научн.-иссл. плодо-овощного и энохимического института НКЗ, вып. 2, 5, 1931. V. Cerevetinov. Memoirs of Horticultural and Enochemical Institute of the People's Commissariat of Agriculture, № 2, 5, 1931. [7] Н. Н. Иванов, С. М. Прокошев и М. К. Габуния. Тр. по прикл. бот., ген. и сел., т. XXV, № 1, 223—278, 1931. N. Ivanov, S. Prokošev, M. Gabunia. Journal of Applied Botany, Genetics, and Plant Breeding, vol. XXV, № 1, p. 223—278, 1931. [8] С. В. Солдатенков и М. Г. Кублн. ДАН, т. I, № 2, 85—87, 1934. S. Soldatenkov and M. Kubli. C. R. Acad. Sci. URSS, vol. I, № 2, p. 88—90, 1934.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЗООЛОГИЯ

И. И. ШАРОВ

К ВОПРОСУ О РЕГЕНЕРАЦИИ НАРУЖНЫХ ПОКРОВОВ У ПЛАНАРИЙ

(*Представлено академиком Н. В. Насоновым 1 XII 1934*)

В 1901 г. Стевенс писала, что новый эпителий кожи при регенерации у планарий образуется не размножением покровных клеток, а посредством удлинения перемещающихся вперед клеток старого эпидермиса на раневую поверхность. При этом передвижение клеток иногда бывает настолько быстрым, что в результате образуется скучивание ядер у обрезанного конца эпидермиса. При исследовании более поздних стадий регенерации Стевенс обнаружила картины, которые принимала как вхождение „эмбриональных" (паренхимных) клеток в эпидермис и в подтверждение этого ссылалась на установленный ею факт миграции паренхимных клеток в эпидермис у молодых эмбрионов *Planaria simplicissima*. Таким образом, по мнению этого автора, новый эпителий кожи, если и образуется первоначально из старого, то дальнейшее его разрастание основано на внедрении паренхимных клеток.

Шульц (1905) отрицательно отнесся к мнению Стевенс. При исследовании регенерации у пресноводных триклад кариокенетических фигур в наружном эпителии он не обнаружил. Но так как Шульц исследовал довольно поздние стадии регенерации, то возможно, по его мнению, в первое время и происходит митотическое деление эпителиальных клеток и что потом уже амитотическое деление достаточно для дальнейшего роста молодого эпидермиса.

По этому поводу в работе Барча (1923) о гистогенезе регенерации у *Planaria polychroa* излагается взгляд, в основном аналогичный с мнением

Стевенса, но лишь в более категорической форме. Согласно этому взгляду вскоре после операции последние из нормальных клеток кожного эпителия, вытягиваясь по направлению к ране, образуют с утолщением на конце синтиций. Границы клеток в нем исчезают, а ядра и другие включения располагаются в беспорядке. Утолщенный кончик синцития, происхождение которого обусловлено механическими препятствиями неровной поверхности раны, под влиянием увеличенного в нем поверхностного натяжения лопается и плазма с ее содержимым растекается по раневой поверхности. Так происходит замыкание раны молодым эпидермисом, в котором ядра размножаются путем распада и выхождения из них хроматина. Хроматиновые зерна, складываясь вместе, растут, и вокруг них затем образуется новая ядерная мембрана. Дальнейшее разрастание нового эпидермиса, по утверждению Барча, основано на внедрении паренхимных клеток. Паренхимные клетки, усиленно размножаясь, расширяют регенеративный конус. Покрывающий его молодой эпителий растет медленнее паренхимы, вследствие чего в подэпителиальных слоях создается повышенное давление, действием которого часть паренхимных клеток пассивно вталкивается в эпидермис. Однако, это механическое объяснение автора слишком примитивно и совершенно невероятно. К тому же у Барча нет достаточных оснований трактовать течение процесса указанным способом.

Данные Барча об участии паренхимных клеток в образовании эпидермиса при регенерации у планарий до сих пор не были подвергнуты проверке. Вместе с тем в его работе описывается погружение эпидермальных клеток в паренхиму, которое ставится в связь с вопросом о происхождении рабдитов. Однако, в литературе совершенно нет указаний на отношение этого явления к регенерации у планарий.

С целью выяснения этих вопросов я предпринял исследование, объектом которого служили *Dendrocoelum lacteum*. Для исследования регенерации у этих животных я брал всегда снежие, только что добытые из водоема экземпляры и перерезывал их пополам непосредственно впереди глотки. Планарии фиксировались Ценкером и жидкостью Флеминга, приготовленные срезы 4—5 μ окрашивались измененным Маллори (кислый фуксин заменялся квасцовым кармином) и по Гейденгейну. При исследовании ранних стадий регенерации оказалось, что обрезанный конец базальной мембраны, иногда загнутый внутрь, утолщается. На 2—3-й день после операции утолщенный конец базальной мембраны начинает терять гомогенность, присущую ей в нормальном состоянии. Он становится рыхлым, при окрашивании гематоксилином с эозином получает темноватый оттенок, появляются обособления на отдельные участки, которые затем подвергаются распаду и постепенно исчезают.

На ранних стадиях регенерации отдельные клетки кожного эпителия погружаются в паренхиму сквозь базальную мембрану. Погружение клеток эпидермиса наблюдалось и непосредственно в паренхиму как впереди обрезанного конца базальной мембраны, так и — на более поздних стадиях регенерации — из вновь образованного эпидермиса регенерата в его молодую паренхиму, когда базальная мембрана начинает только что образовываться. Мигрирующие клетки эпидермиса иногда оказывались нагруженными рабдитами. Характерно отметить, что миграция эпителиальных клеток в паренхиму, наблюдаемая на ранних стадиях регенерации локализуется в районе ампутации и нигде в другом месте регенеранта подобных картин не обнаружилось. На препаратах нормальных, не оперированных, *D. lacteum* погружения клеток эпидермиса также не было отмечено.

В области кожномышечного мешка и несколько вглубь от продольной мускулатуры в паренхиме обрезанного конца планарии были найдены клетки с большим количеством протоплазмы, которые по своей форме, характеру окрашивания и структуре их ядер напоминали собою мигрирующие сюда клетки кожного эпителия. В пользу этого говорит отсутствие в нормальном состоянии подобного рода клеток в периферическом слое паренхимы, где у планарий обычно располагаются немногочисленные паренхимные клетки круглой формы с небольшим, часто едва заметным в микроскоп количеством протоплазмы. Дальнейшая судьба мигрирующих в паренхиму клеток кожного эпителия при отсутствии для этого специальной методики осталась не прослеженной.

Кожный эпителий несколько сдвинут на раневую поверхность. У места раны в нем были обнаружены отдельные клетки, в ядрах которых хроматин в виде коротких палочковидных образований располагался по периферии ядерной мембраны. Центр ядра был прозрачным, свободным от хроматина. В других клетках эпителия хроматин располагался в центре их ядер в виде отдельной глыбки (кариозома). Наряду с этим встречались клетки, отличающиеся значительной величиной от обычных клеток эпидермиса. Их ядра также увеличены, от обычных отличаются более круглой формой, и интенсивно окрашенный гематоксилином хроматин располагался в виде отдельных, часто дугообразно изогнутых хромозом. Во всех этих случаях, очевидно, мы имеем дело с различными стадиями одного и того же процесса митотического деления эпидермальных клеток. И действительно, вскоре была обнаружена клетка, застигнутая фиксацией в момент типичного митоза, однако, ядерная оболочка была ясно видна. Были также найдены делящиеся эпителиальные клетки в стадии телофазы. По всей вероятности мы встречаемся здесь с процессом размножения эпидермальных клеток, аналогичным тому, который был описан Бреслау (1928) для низших турбеллярий, у *Stenostoum*. При этом образование хромозом в ядре эпителиальной клетки происходит без растворения его оболочки, что напоминает собою митоз некоторых простейших.

Выше было отмечено, что Барч описал своеобразный характер размножения ядер в молодом эпидермисе. Он обнаруживал скопления хроматиновых зерен с ядрышком в центре без ядерной оболочки. На своих препаратах в регенерирующем эпидермисе я никогда не видел ядер без оболочки. Действительно, ядра без оболочки в эпидермисе могут оказаться, но лишь на препаратах, недостаточно окрашенных гематоксилином, в чем я убедился при повторном окрашивании одних и тех же препаратов. Способность железного гематоксилина окрашивать срезы неравномерно — общеизвестна.

На основании данных, полученных при исследовании серий препаратов с различных стадий регенерации у *D. lacteum* я прихожу к выводу, что вскоре после операции обрезанный конец эпидермиса надвигается на раневую поверхность. Новый эпителий кожи при регенерации у планарий образуется за счет митотически размножающихся клеток старого эпителия, лежащих у места раны. Из старого, а также из вновь образованного эпидермиса, когда в регенерате базальная мембрана начинает уже образовываться, клетки выходят из комплекса и погружаются в подлежащую паренхиму планарии. Конечно, каждый такой препарат, взятый сам по себе, в одинаковой степени допускает возможность толковать направление процесса как в том, так и другом направлении. Но видимые мною картины на препаратах различных стадий регенерации не оставляют сомнений в том, что здесь мы имеем дело с внедрением клеток кожного

эпителия в паренхиму. Мигрирующие клетки эпидермиса обнаруживались лежащими в паренхиме, однако их дальнейшая судьба осталась неясной. Внедрения паренхимных клеток в молодой эпидермис я ни разу не наблюдал.

Данное исследование выполнено в Лаборатории экспериментальной зоологии и морфологии животных Академии Наук СССР под руководством академика Н. В. Насонова.

Лаборатория экспериментальной зоологии
и морфологии животных. Академия Наук СССР.
Ленинград.

Поступило
1 XII 1934.

EXPERIMENTELLE ZOOLOGIE

ÜBER DIE REGENERATION DES ÄUSSEREN DECKGEWEBES BEI PLANARIEN

Von I. ŠAROV (SCHAROV)

(*Vorgelegt von N. Nasonov, Mitglied der Akademie, d. 1. XII. 1934*)

1901 schrieb Stevens, dass das neue Hautepithel während der Regeneration bei den Planarien nicht durch Vermehrung der Deckzellen, sondern durch Streckung der an die Wundoberfläche heranrückenden Zellen des alten Epiderms gebildet wird. Dieses Heranrücken kann mitunter so rasch vor sich gehen, dass eine Anhäufung der Kerne am Schnittende des Epiderms erfolgt. Bei der Untersuchung späterer Regenerationsstadien hat Stevens Bilder gesehen, die sie als ein Eintreten der „Embryonal" (Parenchym) zellen in das Epiderm deutete; sie bezog sich dabei zur Bestätigung dieser ihrer Auffassung auf die von ihr bei jungen *Planaria simplicissima*-Embryonen festgestellte Tatsache einer Migration der Parenchymzellen in das Epiderm.

Die Verfasserin vertritt also die Meinung, dass das neue Epithel anfänglich zwar aus altem Epithel gebildet wird, aber sein ferneres Wachstum auf einer Anteilnahme der sich einschiebenden Parenchymzellen beruht.

Schultr (1905) verhält sich den Anschaungen Stevens' gegenüber negativ. In seinen an Süsswassertricladen ausgeführten Untersuchungen hat er im Aussenepithel keine kariokinetische Figuren getroffen. Da aber Schulz spätere Regenerationsstadien untersuchte, so gibt er zu, dass in der ersten Zeit die Epithelzellen eine mitotische Teilung erfahren mögen und dass erst später die amitotische Teilung sich als genügend für das weitere Wachstum des jungen Epiderms erweist.

Diesbezüglich wird in der Arbeit Bartsch's (1923) über die Histogenese der Regeneration bei *Planaria polychroa* eine in ihren Grundzügen dem Standpunkt Stevens' analoge Anschauung, aber in einer mehr kategorischen Form dargelegt. Gemäss dieser Anschauung sollen die letzten der normalen Hautepithelzellen bald nach erfolgter Operation sich in der Richtung zur Wund ausstreckend, ein am Ende verdicktes Syncytium bilden. Die Zellengrenzen verschwinden in ihm und die Kerne samt anderen Einlagerungen werden unregelmässig verteilt. Das angeschwollene Syncytiumende, dessen Entstehen durch das mechanische Hindernis, d. h. durch die Unregelmässigkeiten der Wundoberfläche, verursacht wird, reisst infolge der Steigerung der Oberflächenspannung in ihm durch und das Plasma samt seinen Einlagerungen verteilt sich über die Wundoberfläche. Auf

diese Weise findet die Abschliessung der Wunde durch das junge Epiderm statt, in dem sich die Kerne durch Zerfall und Chromatinaustritt vermehren. Die Chromatinkörnchen wachsen, indem sie sich aneinanderlagern worauf hin sich um diese Gebilde herum eine neue Kernmembran bildet. Das fernere Wachstum des neuen Epiderms soll, wie Bartsch behauptet, durch Eindringen der Parenchymzellen erfolgen. Infolge der intensiven Vermehrung der Parenchymzellen wird der Regenerationskegel breiter. Das diesen zudekkende junge Epithelgewebe wächst langsamer als das Parenchym, infolgedessen in den Subepithelialschichten ein gesteigerter Druck entsteht, durch dessen Wirkung ein Teil der Parenchymzellen passiv in das Epiderm eingeschoben wird. Diese, vom genannten Verfasser dargelegte mechanische Deutung ist aber zu primitiv und völlig unwahrscheinlich. Ausserdem sind für eine derartige Deutung des Prozessverlaufs die Gründe Bartsch's nicht genügend. Die Angaben Bartsch's bezüglich der Anteilnahme der Parenchymzellen an der Epidermausbildung während der Regeneration bei den Planarien sind bis jetzt einer Prüfung noch nicht unterzogen worden. Nun wird auch in Bartsch's Arbeit ein Eindringen der Epidermzellen in das Parenchym beschrieben, das in einen Zusammenhang mit dem Problem der Rhabditenentstehung gestellt wird. Es fehlt jedoch in der Literatur an jeglichen Hinweisen, wie sich diese Erscheinung bei den Planarien zur Regeneration verhält.

Zwecks Klärung dieser Fragen unternahm ich Untersuchungen, die ich an *Dendrocoelum lacteum* ausführte. Für meine Regenerationsuntersuchungen gebrauchte ich stets frisch erbeutete Exemplare. Die Tiere wurden durch einen unmittelbar vor dem Pharynx geführten Schnitt halbiert. Die Fixierung erfolgte mit Zenker oder Flemmings Gemisch. Die Schnitte, 4—5 μ dick, wurden nach der modifizierten Mallory Methode (das Säurefuchsin war durch Alaunkarmin ersetzt), beziehungsweise nach Heidenhain gefärbt. Es erwies sich bei der Untersuchung der frühen Regenerationsstadien, dass das mitunter nach innen gebogene ± Schnittende der Basalmembran dicker wird. 2—3 Tage nach erfolgter Operation beginnt das verdickte Ende der Basalmembran seine ihm im normalen Zustande eigene Homogenität zu verlieren. Es wird lockerer, nimmt bei Hämatoxylin + Eosinfärbung einen dunklen Farbton an; eine Sonderung in einzelne Regionen tritt ein, die dann dem Zerfall anheimfallen und allmählich verschwinden.

Auf frühen Regenerationsstadien gelangen einzelne Zellen des Hautepithels, durch die Basalmembran hindurchdringend, in das Parenchym. Auch ein direktes Eindringen der Epidermzellen in das Parenchym erfolgt sowohl vor dem Schnittende der Basalmembran, wie auch — auf späteren Regenerationsstadien — aus dem neugebildeten Epiderm des Regenerats in sein junges Parenchym. Dies geschieht um die Zeit, wo die Basalmembran sich erst auszubilden beginnt. Die wandernden Epidermzellen sind manchmal mit Rhabditen angefüllt. Sehr bezeichnend ist es, dass das auf frühen Regenerationsstadien beobachtete Einwandern der Epithelzellen in das Parenchym im Bereiche der Amputation lokalisiert wird, während solche Bilder nirgendwo anders beobachtet werden. Auf Präparaten normaler, nicht operierter *D. lacteum* ist ein Einsinken der Epidermzellen ebenfalls nicht beobachtet worden.

Im Bereiche des Hautmuskelschlauches und etwas nach Innen von der Längsmuskulatur sind im Parenchym des Schnittendes des Planarien an Protoplasma reiche Zellen getroffen worden, die ihrer Gestalt, dem Charakter der Färbung und der Struktur ihrer Kerne nach an die ebendahin hineinwandernden Hautepithelzellen erinnerten. Dass besagte Zellen eben

solcher Herkunft sind, dafür zeugt auch das Fehlen ähnlicher Zellen im normalen Zustande in der Peripherschicht des Parenchyms, wo bei den Planarien gewöhnlich wenig zahlreiche rundliche Parenchymzellen vorkommen, die eine geringe, des öfteren unter dem Mikroskop kaum merkliche Protoplasmamenge führen. Das weitere Schicksal der in das Parenchym hineinwandernden Hautepithelzellen liess sich nicht verfolgen, da es an einer geeigneten speziellen Methodik fehlt.

Das Hautepithel ist etwas auf die Wundoberfläche verschoben. An der Wundstelle sind in ihm einzelne Zellen aufgefunden worden, in deren Kernen das Chromatin in Gestalt kurzer stäbchenartiger Gebilde peripher an der Kernmembran gelagert war, während das Zentrum des Kernes hell und frei von Chromatin blieb. In anderen Epithelzellen lag das Chromatin in der Mitte des Kerns in Form eines besonderen Chromatinbrockens (Karyosom). Ausserdem wurden auch Zellen getroffen, die von den übrigen Epidermzellen durch ihre bedeutende Grösse abstachen. Ihre Kerne sind gleichfalls vergrössert; sie unterscheiden sich von den üblichen Kernen durch ihre runde Form; ihr mit Hämatoxylin sich intensiv färbendes Chromatin trat in Gestalt einzelner, des öfteren bogenartig gekrümmter Chromosomen auf. Es liess sich vermuten, dass wir hier in allen diesen Fällen augenscheinlich mit verschiedenen Stadien der mitotischen Teilung der Epidermzellen zu tun haben. Und in der Tat, es wurde bald eine Zelle aufgefunden, die durch die Fixierung im typischen Mitosezustande überrascht worden war, aber ihre Membran ist noch deutlich zu sehen. Es sind auch in Teilung begriffene Zellen, die sich im Stadium der Thelophase befanden, angetroffen worden. Wahrscheinlich liegt hier ein Vermehrungsprozess der Epidermzellen vor, der demjenigen analog ist, der von Bresslau (1928) für niedere Turbellarien an Stenistom beschrieben worden ist. Dabei erfolgt die Chrosomenbildung im Kerne der Epithelzelle, ohne dass Auflösung der Kernmembran eintritt, was an die Mitose einiger *Protozoa* erinnert.

Wie oben erwähnt, hat Bartsch eine eigenartige Tailungsweise der Kerne des jungen Epiderms beschrieben. Er fand Anhäufungen von Chromatinkörnchen mit zentralgelagertem Nucleolus, aber ohne Kernmembran vor. In meinen Präparaten habe ich im regenerierenden Epiderm nie Kerne ohne Membran zu sehen bekommen. Es können zwar im Epiderm membranlose Kerne vorkommen, aber nur in Präparaten, die mit Hämatoxylin mangelhaft gefärbt waren. Ich habe mich davon durch wiederholtes Färben dieser Präparate überzeugen können. (Dass Eisenhämatoxylin die Fähigkeit besitzt, die Schnitte unregelmässig zu färben, ist allgemein bekannt).

An der Hand der Ergebnisse meiner Untersuchung der Präparatserien der verschiedenen Stadien der Regeneration von *D. lacteum*, konnte ich die Schlussfolgerung ziehen, dass bald nach erfolgter Operation das Epidermschnittende an die Wundoberfläche heranrückt. Das neue Hautepithel bei den regenerierenden Planarien wird auf Kosten der mitotisch sich vermehrenden, an der Wundstelle gelagerten Zellen des alten Epithels gebildet. Zur Zeit, wo sich die Basalmembran im Regenerat bereits zu bilden beginnt, treten Zellen, die dem alten wie dem neugebildeten Epiderm angehören aus dem Komplex heraus und dringen in das untergelagerte Parenchym der Planarien ein. Ein jedes solches Präparat, isoliert betrachtet, gestattet selbstverständlich mit gleichem Rechte diesen Prozess sowohl in der hier angegebenen, als auch in der entgegengesetzten Richtung verlaufend zu deuten. Die Bilder aber, die ich an Präparaten der verschiedenen Regenerationsstadien beobachtet habe, lassen keinen Zweifel aufkommen,

dass wir hier mit dem Eindringen der Hautepithelzellen in das Parenchym zu tun haben. Migrierende Epidermzellen sind im Parenchym angetroffen worden, ihr weiteres Schicksal ist aber unaufgeklärt geblieben. Ein Eindringen der Parenchymzellen in das junge Epiderm habe ich nie zu sehen bekommen.

Vorliegende Untersuchung ist im Laboratorium für experimentelle Zoologie und Morphologie der Tiere, Akademie der Wissenschaften, UdSSR, unter Leitung des Akademikers N. W. Nassonov ausgeführt worden.

Laboratorium für experimentelle
Zoologie und Morphologie der Tiere,
Akademie der Wissenschaften der UdSSR.
Leningrad.

Eingegangen
d. 1. XII. 1934.

ЗООЛОГИЯ

А. Н. СВЕТОВИДОВ и Г. К. ЕРЕМЕЕВ

О ЕВРОПЕЙСКОМ И АМУРСКОМ ГОРЧАКАХ (*RHODEUS SERICEUS*)

(*Представлено академиком С. А. Зерновым 26 XI 1934*)

В составе ихтиологической фауны бассейна р. Амура и южной Европы, как известно, имеется большое сходство. Целый ряд родов и видов рыб, отсутствующих в Сибири, встречается с одной стороны в бассейне Амура (*Parabramis*, *Hemibarbus*, *Huso dauricus*), с другой стороны представлены близкими родами того же семейства (*Abramis*, *Barbus*) или видами одного и того же рода (*Huso huso*) в южной Европе. Вопрос этот с достаточной полнотой был разобран Л. С. Бергом (1), который привел и многочисленные примеры рыб и других животных, а также и растений, имеющих аналогичное распространение.

Причиной подобного прерывчатого распространения близких родов и видов рыб Л. С. Берг считает ледниковый период, в течение которого теплолюбивые представители фауны и флоры, широко распространенные в верхнетретичную эпоху по всему северному полушарию, вымерли в Сибири. Помимо близких родов одного и того же семейства и близких видов того же рода, известны примеры аналогичного распространения и более близких таксономически форм рыб. Так, например, широко распространенный в южной Европе вьюн — *Misgurnus fossilis* в бассейне Амура представлен подвидом *M. fossilis anguillicaudatus*. Сазан, представленный в Европе типичной формой *Cyprinus carpio*, в восточной Азии (Китай к северу от Фу-Чжоу, Япония, бассейн Амура) представлен близкой формой *C. carpio viridiviolaceus* n. *haematopterus* (2). Кроме того, горчак *Rhodeus sericeus*, отсутствующий в Сибири, представлен одним и тем же видом и в южной Европе и в бассейне Амура. Каких-либо указаний на расхождение в систематических признаках европейского и амурского горчака за столь долгий период изоляции их не имеется. При сравнении Л. С. Бергом (3) небольшого количества экземпляров европейского и амурского горчака различий между ними не обнаружено. Для констатирования идентичности амурского и европейского горчака или для установления различий между ними необходим просмотр большого количества экземпляров и обработка их вариационно-статистическим методом. В настоящее время в коллекциях Зоологического института Академии Наук материал, достаточный для суждения об этом вопросе, имеется и с этой целью он был и просмотрен. Для детального морфологического исследования использовано 50 горчаков из бассейна Амура и 50 горчаков европейских. Вариационно-статистическим анализом (см. таблицу) констатирован ряд систематических

Средние значения и пределы колебаний систематических признаков амурского и европейского горчаков

Mean Values and the Range of Variations of the Differential Characters of *Rhodeus sericeus* and *R. sericeus amarus*

	Rhodeus sericeus		*Rhodeus sericeus amarus*		$\frac{M_1 - M_2}{\sqrt{m_1^2 + m_2^2}}$
	$M \pm m$	Пределы колебаний Range of variations	$M \pm m$	Пределы колебаний Range of variations	
Длина дела (до осн. *C*) . . . . . Length of body to base of *C*	57.40 ± 1.08	37—73	49.17 ± 1.07	36—59	5.41
1. Число лучей в *D* . . . . . Number of rays in *D*	9.10 ± 0.04	9—10	9.02 ± 0.02	9—10	1.78
2. Число лучей в *A* . . . . . Number of rays in *A*	9.06 ± 0.07	8—10	8.76 ± 0.06	8—9	3.26
3. Число чешуй в *l.l.* . . . . . Number of scales in lateral line	6.58 ± 0.15	5—10	5.24 ± 0.10	4—6	7.45
В % длины тела: In % of body length:					
4. Антеанальное расстояние . . . . Length of body to origin of *A*	62.36 ± 0.22	59.1—66.5	62.96 ± 0.28	59.5—69.0	1.66
5. Антедорсальное расстояние . . . Length of body to origin of *D*	52.56 ± 0.19	49.5—55.2	52.88 ± 0.22	50.8—57.9	1.10
6. Антевентральное расстояние . . Length of body to origin of *V*	45.32 ± 0.19	42.2—48.0	46.28 ± 0.18	44.0—48.6	3.65
7. Расстояние между *P* и *V* . . . . Distance from *P* to *V*	23.46 ± 0.21	19.0—26.2	23.54 ± 0.20	18.9—26.8	2.86
8. Длина грудного плавника . . . Length of pectoral fin	19.34 ± 0.11	17.8—21.2	18.86 ± 0.18	15.1—21.9	2.29
9. Расстояние между *V* и *A* . . . . Distance from *V* to *A*	17.68 ± 0.15	15.6—19.9	18.28 ± 0.24	15.6—21.2	3.20
10. Длина брюшного плавника (*V*) . Length of ventral fin	17.00 ± 0.11	14.9—18.7	16.52 ± 0.14	14.6—19.0	2.82
11. Длина основания *D* . . . . . Base of dorsal fin (*D*)	21.30 ± 0.11	19.3—23.8	20.86 ± 0.16	18.4—23.6	2.31
12. Высота спинного плавника (*D*) . Depth of dorsal fin (*D*)	18.16 ± 0.16	16.1—20.5	18.18 ± 0.22	14.4—21.5	0.07
13. Длина основания *A* . . . . . Base of anal fin (*A*)	17.20 ± 0.16	14.8—19.3	16.64 ± 0.15	15.2—18.8	2.54
14. Высота анального плавника (*A*) . Depth of anal fin (*A*)	16.06 ± 0.12	14.0—17.9	16.04 ± 0.18	13.8—18.8	0.09
15. Наибольшая высота тела . . . . Depth of body	34.60 ± 0.28	31.3—38.4	35.82 ± 0.29	32.0—40.5	3.05
16. Наименьшая высота тела . . . . Depth of caudal peduncle	10.92 ± 0.12	9.3—12.7	11.42 ± 0.13	9.6—13.3	2.90

(*Продолжение*)

	Rhodeus sericeus		*Rhodeus sericeus amarus*		$\frac{M_1 - M_2}{\sqrt{m_1^2 + m_2^2}}$
	$M \pm m$	Пределы колебаний Range of variations	$M \pm m$	Пределы колебаний Range of variations	
17. Длина хвостового стебля . . . . Length of caudal peduncle	23.80 ± 0.20	21.6—26.3	25.20 ± 0.16	22.8—27.0	5.48
18. Длина головы . . . . . Length of head	22.50 ± 0.09	21.0—24.1	23.49 ± 0.12	21.6—25.2	6.60
19. Высота головы у затылка . . . . Depth of head	17.84 ± 0.13	16.0—19.8	19.14 ± 0.16	16.8—21.8	11.16
20. Длина рыла . . . . . Length of snout	6.85 ± 0.08	5.8—7.9	6.75 ± 0.09	4.8—8.0	3.55
21. Продольный диаметр глаза . . . Longitudinal diameter of eye	7.86 ± 0.10	6.5—9.3	8.13 ± 0.09	6.7—9.2	2.03
22. Ширина лба . . . . . Interorbital space	8.45 ± 0.06	7.2—9.3	8.26 ± 0.08	6.7—10.0	1.84
В % длины головы In % of head					
23. Высота головы . . . . . Depth of head	79.60 ± 0.57	70.2—87.7	81.48 ± 0.67	72.0—90.6	2.13
24. Длина рыла . . . . . Length of snout	30.48 ± 0.32	26.6—35.7	27.60 ± 0.19	20.9—33.9	7.78
25. Продольный диаметр глаза . . . Longitudinal diameter of eye	35.00 ± 0.33	30.2—40.2	34.60 ± 0.35	28.4—40.0	0.83
26. Ширина лба . . . . . Interorbital space	37.60 ± 0.29	34.6—41.8	35.28 ± 0.40	30.0—40.5	4.69

признаков, позволяющих выделить амурского и европейского горчаков в самостоятельные формы. Из этих признаков наиболее важны: число чешуй в боковой линии, длина и высота головы и некоторые другие признаки. Так как каждая из этих форм имеет самостоятельный ареал распространения, то одна из них должна являться подвидом (subspecies) от другой. В качестве типичной видовой формы должен быть взят амурский горчак, описанный Палласом (4) ранее, чем Блохом был описан европейский горчак.

a. *l. l.* 5—10. Бассейн Амура, Манчжурия . . . . . *R. sericeus*
aa. *l. l.* 4— 6. Европа . . . . . *R. sericeus amarus*

Rhodeus sericeus (Pallas)*

Cyprinus sericeus Pallas. Reise, III, 1776, p. 206, 704 (Даурия, р. Онон); Zoogr. Rosso-Asiat., III, 1811, p. 320 (Даурия).

* Местные названия: сорожка, сорочка (русск.), хабтаган-джерхан, бишехен-коленты (бурятск.), шаниза (манчжурск.).

Rhodeus amarus var. *sericeus* (Dybowsky). Verh. zool. bot. Ges. Wien, XIX, 1869, p. 951 (озера сист. Онона и Ингоды); Дыбовский (Dybowsky). Изв. Сиб. отд. РГО, VIII, 1877, стр. 12 (озера сист. Онона и Ингоды, верхн. и средн. теч. Амура).— Варпаховский (Warpachowsky). Тр. СПб. общ. ест., XIX, 1887, стр. 38 (Шилка у Сретенска).

Rhodeus amarus Варпаховский (Warpachowsky). l. c., стр. 37 (Амур) Вестн. Рыбопр., VII, 1892, стр. 153 (р. Цехеза).

Rhodeus sericeus Berg. Ann. Mag. Nat. Hist (7), XIX, 1907, p. 160; Берг (Berg). Ежег. Зоол. муз. Акад. Наук, XI (1906) 1907, стр. X (ex parte: басс. Амура, Манчжурия); Ежег. Зоол. муз. Акад. Наук, XIX (1914) 1915, стр. 556 (р. Тумень-ула, оз. Хасан). — Mori. Journ. Chosen. Nat. Hist. Soc., № 1, 1930, p. 8 (Кай-неи, Иен-ша, Мо-зан, сист. р. Тумень-ула). — Берг. (Berg) Ежег. Зоол. муз. Акад. Наук, XXXII, 1931, стр. 218 (р. Сунгари); Berg. Zoogeographica, I, H. 2, 1932, p. 152, Fig. 7 (ex parte: басс. Амура, р. Тумень-ула, речки у Владивостока, р. Тымь на Сахалине). — Берг (Berg). Рыбы пресных вод СССР, I, 1932, стр. 524 (ex parte: басс. Амура, речки у Владивостока, р. Тумень-ула, у Гензана, у Порт-Артура, р. Тымь на Сахалине).

D III 9—10 (11), *A* III 8—10, squ. 36—40. Глоточные зубы 6—5, сжатые с боков, незазубренные, на вершине загнутые небольшим крючком. Ширина 2-й (3-я по Гюнтеру) подглазничной косточки менее $^1/_2$ диаметра глаза.

Амур от верховьев (Онон, Ингода, Шилка) до устья, Аргунь, Сунгари, Уссури, оз. Ханка и речки, в него впадающие (Лефу), речки, впадающие в Японское море у Владивостока, р. Тумень-ула, у Гензана, у Порт-Артура, р. Тымь на о. Сахалине.

В Китае близкая форма *R. sericeus sinensis* Günth., отличающаяся более широкой (не менее $^1/_2$ диаметра глаза) 2-й подглазничной косточкой.

Rhodeus sericeus amarus (Bloch)*

Cyprinus amarus Bloch. Oekon. Naturgesch. der Fische Deutschl., I, 1782, p. 52, Taf. VIII, Fig. 3 (басс. Эльбы).

Rhodeus amarus Heckel und Kner. Süsswasserfische Oesterr., 1858, p. 100, fig. 52, 53 (Дунай, Стрый в Галиции, Висла, Везер, Рейн, Бруса в Малой Азии). — Siebold. Süsswasserfische Mitteleur., 1863, p. 116, Taf. I.

Rhodeus sericeus Walecki. System. przeglad. ryb krajowich. Warszawa, 1864, p. 44 (Варта, Висла, Сан, Пилица, Буг, Нарев).

Rhodeus amarus Günther. Cat. Fish., VII, 1868, p. 279 (Европа). Fatio. Poiss. de la Suisse, I, 1882, p. 302 (Ср. Европа).

Rhodeus sericeus Берг. Ежег. Зоол. музея Акад. Наук, XI, (1906) 1907 стр. X (ex parte): Европа, Кавказ); Рыбы басс. Амура, 1909, стр 96 (ex parte: Европа Кавказ).

Rhodeus amarus Antipa. Fauna ichtiol. Romaniei, 1909, p. 136, pl. X, fig. 52. — Vogt und Hofer. Süsswasserfische Mitteleurope, 1909, p. 402.

Rhodeus sericeus var. *meridionalis* Karaman. Pisces Macedoniae, 1924, p. 4 (р. Вардар у Скопле, оз. Дойран).

Rhodeus sericeus Егерман (Jägermann). Тр. Черном.-азовск. опытн. ст., II вып. I, 1926, стр. 52 (Кучурганский лиман Днестра). — Державин (Derjavin) Изв. Бакинск. ихт. лаб., II, в. I, 1926, стр. 182 (речки Джебраильского района).

Rhodeus amarus Pellegrin. Les poiss. des eaux douces d'Asie Mineure. Voyage zool. d'Henri Gadeau de Kerville en Asie Mineure, II, 1928, p. 75 (р. Кемер, окр. Смирны).

Rhodeus sericeus Berg. Zoogeographica, I, H. 2, 1932, p. 152, fig. 7 (ex parte: Европа, Кавказ, Малая Азия). — Берг. Рыбы пресных вод СССР, I, 1932, p. 524 (ex parte: Европа к востоку от Франции).

D III 9 (10). *A* III 8—9, squ. 36—40. Близок к типичной форме, от которой отличается меньшим количеством чешуй в боковой линии, более длинной и более высокой головой, более длинным хвостовым стеблем и некоторыми другими признаками.

* Местные названия: горчак, пукас (на Украине).

Европа. Северная и восточная Франция (р. Сена и др.). К востоку от Рейна в реках, впадающих с юга в Балтийское море до Невы. Бассейны Черного и Каспийского морей (на юг до рр. Гиляна и Мазандерана — бл. Ленкорани). Кавказ. Балканский п-ов от р. Вардара до р. Марица. Западная часть Малой Азии (р. Кемер, окр. Смирны, р. Кулюг — Пендераклия). Отсутствует в Испании, Италии, Великобритании, Дании, на Скандинавском полуострове, в Финляндии. Нет в Туркестане.

Зоологический институт.
Академия Наук СССР.

Поступило
26 XI 1934.

ZOOLOGY

ON THE EUROPEAN AND AMUR BITTERLING (*RHODEUS SERICEUS*)

By A. SVETOVIDOV and G. EREMEJEV

(Communicated by S. Zernov, Member of the Academy, 26. XI. 1934)

There is a great similarity, as is well known, in the composition of the fish fauna of the Amur basin and that of South Europe. A number of genera and species of fishes which are absent in Siberia are to be met with in the Amur basin (*Parabramis, Hemibarbus, Huso dauricus*) and are represented by nearly allied genera of the same family (*Abramis, Barbus*) or by species of the same genus (*Husa huso*) in South Europe. This problem has been discussed in considerable detail by L. S. Berg (1), who has given numerous examples of fishes as well as of other animals and plants having similar distribution.

L. S. Berg considers that such a discontinuity in the distribution of nearly allied genera and species of fishes is due to a lowering of temperature in the glacial period. Some animals and plants widely distributed in the Upper Tertiary over the whole northern hemisphere could not survive the lowering of temperature during the glacial epoch and became extinct in Siberia. Besides nearly allied genera of the same family and species of the same genus, more nearly allied fishes with such a discontinuous distribution are known. The widely distributed in South Europe loach — *Misgurnus fossilis* — is represented in the Amur basin by the subspecies *M. fossilis anguillicaudatus*. The carp, represented in Europe by the typical form *Cyprinus carpio*, is represented in East Asia (China to the north of Foo-tchow, Japan, the Amur basin) by the nearly allied *C. carpio viridiviolaceus* natio *haemotopterus* (2). Moreover, the bitterling, *Rhodeus sericeus*, absent in Siberia, is represented by the same species both in Europe and the Amur basin. There are no indications of any differentiation in the systematic characters of European and Amur bitterlings during such a long period of isolation. L. S. Berg (3), when comparing a small number of European and Amur specimens of *R. sericeus*, could not detect any difference between them. In order to establish either the identity of the European and Amur bitterling or the difference between them, it is necessary to examine a large number of specimens and to work up the data obtained by methods of variational statistics. At the present time, the collections of the Zoological Institute of the Academy of Sciences of the USSR contain a sufficient number of specimens of bitterling for settling this problem. 50 bitterlings from the

Amur basin and 50 bitterlings from the European waters were taken for a detailed morphological examination. A variational statistical analysis (see the table, pp. 583—584) has established a number of differential characters, which make it possible to separate the Amur and European bitterlings into independent subspecies. The most important of these characters are the following: the number of scales in the lateral line, the length and depth of the head, and some other characters. As each of these subspecies has its distinct area of distribution, one of them must be considered a subspecies of the other. The Amur bitterling, described by Pallas (4) earlier than Bloch described the European bitterling, must, therefore, be taken as the type species.

a. *l. l.* 5—10 Basin of the Amur, Manchuria . . . . . *R. sericeus*
a. *l. l* 4— 6 Europe . . . . . *R. sericeus amarus*

Rhodeus sericeus (Pallas)

D III 9—10 (11), *A* III 8—10, squ. 36—40. Pharyngeal teeth 6 or 5, compressed, not indented, bent at the tip into a small hook. Width of the 2nd (3rd according to Günther) suborbital bone is less than half the diameter of eye.

The Amur from its sources (Onon, Ingoda, Schilka to its mouth, Argun, Sungari, Ussuri, lake Khanka, and the streams falling into it (Lefu), the streams falling into the Sea of Japan near Vladivostok, river Tumenula, near Gensan, near Port Arthur, river Tym on Sakhalin.

The nearly allied *R. sericeus sinensis* Günth. (China) differs by a wider (not less than half of eye diameter) 2nd suborbital bone.

Rhodeus sericeus amarus (Bloch)

D III 9(10). *A* III 8—9, squ. 36—40, from *Rhodeus sericeus* differs by a smaller number of scales in lateral line, a longer and deeper head, a longer caudal peduncle and in some other characters.

Europe. Northern and eastern France (river Seine and others). In rivers falling into the southern parts of the Baltic Sea from Rhine to the river Neva. Basins of the Black and Caspian Seas (to the South up to the rivers Gilian and Mazanderan near Lenkoran). The Caucasus. Balkan peninsula from the river Vardar to the river Maritsa. Western part of Asia Minor (river Kemer, Smyrna district, river Kuliug, Penderaklia). Absent in Spain, Italy, Great Britain, Denmark, Scandinavia, and Finland. Absent in Turkestan.

Zoological Institute,
Academy of Sciences of the USSR.
Leningrad.

Received
26. XI. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1 Л. С. Берг. Зап. Акад. Наук, VIII, сер. XXIV, No 9, 1909. L. S. Berg. Mém. Acad. Sci. Pétersb., VIII, Sér. XXIV, No 9, 1909. 2 A. N. Svetovidov. Zool. Anzeiger., Bd. 104, H. 9/10, 1933, p. 257. 3 Л. С. Берг. Ежег. Зоол. муз. Акад. Наук, XI, 1906, стр. 1 L. S. Berg. Ann. Mus. Zool. Acad. Sci. Pétersb., XI, 1906, p. 1. 4 P. S. Pallas. Reise, III, 1776, p. 208, 704. — Bloch. Oekon. Naturgesch. Fische Deutschl., I, 1782, p. 52.

ОБ ОРТИТОВЫХ ГРАНИТАХ ИЗ КАРАМАЗАРА

А. Л. ЛИСОВСКИЙ

(Представлено академиком В. И. Вернадским 27 XII 1934)

Среди всего комплекса изверженных пород юго-западного Карамазара выделяются некоторые, в составе коих в качестве акцессорных минералов присутствуют ортиты.

Геологическая изученность этой части Карамазара позволяет в настоящее время подойти к вопросу расчленения всего вулканического проявления и металлогении района на ряд геологических периодов и тем самым внести определенность в построение геологической концепции района. Вместе с тем целый ряд вопросов общей геологии остается неразрешенным из-за отсутствия достаточных данных. В этом отношении существенным являлось бы применение других методов, дополняющих и корректирующих наши геологические представления.

Одним из таких, и наиболее существенным, мы считаем метод определения абсолютных возрастов изверженных пород. Для этого можно было бы применить радиоактивный метод определения возраста, основанный на присутствии ортита в некоторых породах района.

В геологическом строении юго-западного Карамазара огромное значение имеет комплекс изверженных пород.

Наиболее древней в нашем районе является интрузия батолита, гранитного и гранодиоритового состава, укладывающаяся в период между нижним и средним карбоном. Подтверждения верхневозрастной границы мы непосредственно не имеем, и в этом отношении приходится принять данные других исследователей.

В строении массива принимают участие не только типичные представители глубинных фаций гранодиоритовой интрузии, но в ряде мест, и чаще всего в периферических частях массива, довольно широким развитием пользуются краевые фации. Кроме чисто структурной изменчивости пород, массив обнаруживает сложность строения благодаря присутствию разновидностей различного состава, цвета и других внешних признаков. Характерной особенностью этой наиболее древней интрузии является почти полное отсутствие дифференциатов, более или менее резко отличных по составу от материнской магмы.

Жильные породы, увязываемые по геологическим данным как производные массива, представлены преимущественно гранит- и гранодиорит-порфирами, развитыми в районе весьма широко в формах жил, даек и неправильных конфигураций интрузий.

На всем исследованном пространстве аплиты и пегматиты играют ничтожную роль. Значительно бóльшим распространением пользуются аплитовидные граниты, часто слагающие значительные участки в теле самого массива.

Рудные жилы как продукт дифференциации магматического очага для массива не характерны. К ним относятся кварцевые высокотемпературные жилы обычно с пиритом и халькопиритом, пиритоносные жильные порфиры. Зато хорошо выражены контактовые и гидротермальные, магнетито-медные и полиметаллические месторождения среди известняков D_3—C_1.

Повидимому, с этой же интрузией следует связывать проявление вольфрамового оруденения, известного на площади Сарым-сахлы.

Таков в общих чертах вещественный состав наиболее древней интрузии.

Ортит в рассматриваемом комплексе пород присутствует в количествах акцессорной примеси. При этом нахождение его более обычно в составе порфиров, чем более глубинных фаций интрузива. В некоторых случаях наличие ортита в порфирах устанавливается невооруженным глазом (образцы).

Следующий более молодой комплекс представлен порфир-туфовой толщей, сложенной кварцевыми порфирами и реже липаритовыми порфиритами, чередующимися с туфами. На размытой поверхности порфир-туфовой толщи лежат верхнемеловые отложения, что и определяет ее верхнюю возрастную границу.

Однако, нижний возраст этой толщи до сих пор остается не определенным. Является ли эта толща образованием, укладывающимся во времени целиком в мезозойскую эпоху, или, быть может, ее следует относить также к палеозою — нам неясно. Огромная площадь развития этих пород, их мощность, доходящая в нашем районе до 350—400 м по р. Чет-су, изменчивый характер порфиров и порфиритов, носящих то типично эффузивный, то интрузивный характер, — указывают на то, что время образования этой толщи является достаточно растянутым и охватывает, вероятно, и часть мезозоя, характеризующегося к тому же полным отсутствием каких-либо осадочных образований в нашем районе, кроме упомянутого верхнего мела.

Среди многообразия изверженных пород как гранитного массива, так и порфир-туфовой толщи, развиты секущие их жильные фельзит- и кварцевые порфиры, обычно красного цвета. И те и другие приурочены преимущественно к зонам катаклаза и крупным тектоническим разломам.

Наиболее молодыми являются порфириты, секущие все вышеупомянутые породы, кроме верхнего мела.

Непосредственно ко времени образования порфиритов, частью предшествуя, но, главным образом, следуя за ними, наблюдается развитие многочисленных гидротермальных рудных жильных тел, которые и являются выразителями наиболее юной фазы оруденения в Карамазаре.

По нашим данным возраст этой юной фазы оруденения следует связывать с периодом наиболее молодого тектонического импульса, проявившимся значительно позднее, чем образование гранитного массива и порфир-туфовой толщи, позднее, чем время образования отмеченных выше красных порфиров.

Порфириты и юные рудные жильные породы приурочены к определенным поясам северо-восточного, почти широтного направления, — направления, которое характерно для альпийского возраста разломов, по которым произошло надвигание более древних пород на верхний мел и палеоген. Нет ничего невероятного, что в развитии порфиритов мы должны усмотреть проявления вулканизма наиболее ранних фаз альпийского орогена.

Вопрос этот является наиболее спорным в геологической истории Карамазара. Вместе с тем этот вопрос является и наиболее актуальным. В самом деле, решение вопроса о возрасте юной фазы оруденения совершенно иначе заставит нас оценивать практическую ценность рудной базы Карамазара, если возраст ее окажется более молодым, чем до сих пор считается.

Решение этого вопроса можно найти в определении абсолютных возрастов, если не самих рудных жил, то предшествующих их времени

образования порфиритов. Для этого нам представляется возможным использовать довольно часто встречающийся и в этой группе ортит.

Ортит в порфиритах, — этой наиболее юной группе изверженных пород, весьма разнообразной по своему минералогическому составу — встречается в величине зерен, не превосходящих долей миллиметра, но встречается достаточно часто в шлифах этих пород. Это отмечено собственно для площади Табошарского месторождения. Специального наблюдения на счет постоянного присутствия ортита, равно как и изучения этого минерала, в порфиритах сделано не было. Так что неясной остается возможность использовать этот минерал. Во всяком случае необходимы добавочные сборы, чтобы иметь достаточное количество ортита.

Поступило
27 XII 1934.

GEOLOGIE

ÜBER DIE ORTHITISCHEN GRANITE DES SÜDWESTLICHEN KARAMAZAR

Von A. LISOVSKIJ

(*Vorgelegt von V. Vernadskij, Mitglied der Akademie, d. 27. XII. 1934*)

Aus der Gesamtheit der Eruptivgesteine des südwestlichen Karamazar heben sich einige hervor, in denen als akzessorisches Mineral Orthite vorkommen. Die geologische Erforschung dieses Teiles des Karamazar ist so weit vorgeschritten, dass man gegenwärtig daran gehen kann, die ganze vulkanische Entwicklung und Metallogenie dieses Rayons in eine Reihe von geologischen Perioden zu zerlegen und damit eine bestimmte Konzeption über die geologische Struktur dieses Rayons aufzustellen. Dabei bleibt aus Mangel an genügenden Angaben eine ganze Reihe von Fragen der allgemeinen Geologie unaufgeklärt. In dieser Beziehung wäre es sehr wesentlich, andere Methoden anzuwenden, die unsere geologischen Vorstellungen ergänzen und verbessern könnten.

Zu derartigen Methoden zählen wir die Methode der absoluten Altersbestimmung der Eruptivgesteine, und zwar halten wir sie für die wichtigste. Zu diesem Zweck könnte man die radioaktive Altersbestimmungsmethode anwenden, die sich ihrerseits auf das Vorkommen von Orthit in einigen Gesteinen des Rayons gründet.

In der geologischen Struktur des südwestlichen Karamazar hat die Gesamtheit der Eruptivgesteine eine ungeheure Bedeutung.

Als älteste Intrusion in unserem Rayon erscheint die des granitenen und granodioritenen Batholits, die man in die Zeit zwischen dem unteren und mittleren Karbon verlegen muss. Wir verfügen über keine unmittelbare Bestätigung der oberen Altersgrenze und müssen uns in dieser Beziehung auf die Befunde anderer Forscher verlassen.

An der Struktur des Massivs nehmen teil nicht nur typische Vertreter der Tiefenfazies der granodioritischen Intrusion, sondern an einer Reihe von Stellen, am häufigsten an den peripherischen Teilen des Massivs, sind auch Randfazies ziemlich stark vertreten. Ausser der Vielgestaltigkeit in der Struktur der Gesteine zeigt das Massiv eine Kompliziertheit der Struk-

tur infolge der Anwesenheit von Abarten von verschiedener Zusammensetzung, Farbe und anderen äusseren Merkmalen. Charakteristisch für diese älteste Intrusion ist die fast vollständige Abwesenheit von Differenziaten, die sich mehr oder weniger schroff ihrer Zusammensetzung nach von dem Muttermagma unterscheiden.

Die Ganggesteine, die den geologischen Angaben nach als Derivate des Massivs betrachtet werden können, sind hauptsächlich von den Granit- und Granodioritporphyren vertreten. Sie sind im Rayon sehr stark in Form von Adern, Gesteingängen und unregelmässigen Intrusionskonfigurationen entwickelt. Im ganzen erforschten Gebiet spielen Aplite und Pegmatite eine ganz unbedeutende Rolle. Eine viel grössere Verbreitung erreichen die aplitartigen Granite, die häufig bedeutende Ablagerungen im Körper des Massivs selbst bilden.

Erzhaltige Gänge sind als Differentiationsprodukt des Magmaherdes für das Massiv nicht charakteristisch. Zu ihnen gehören die Hochtemperaturquarzgänge gewöhnlich mit Pyrit und Chalkopyrit und pyrithaltige Porphyrgänge. Dafür sind Kontaktgesteine und hydrotermale, magnetitokupferne und polymetallische Lager in den Kalkgesteinen $D_3 — C_1$ stark vertreten.

Allem Anschein nach muss man mit dieser Intrusion das Auftreten der Wolframvererzung, die man auf der Ebene Sarym-sachly kennen gelernt hatte, in Beziehung setzen.

So gestaltet in allgemeinen Umrissen ist die Zusammensetzung der ältesten Intrusion.

Der Orthit kommt in der der Untersuchung unterliegenden Gesamtheit der Gesteine, nur als akzessorischer Gemengeteil vor. Dabei wird er häufig im Bestande der Porphyre, als in dem der Tiefenfazies des Intrusivs gefunden. In einigen Fällen kann seine Anwesenheit in den Porphyren mit unbewaffnetem Auge festgestellt werden.

Der nächste jüngere Komplex ist durch eine massige Porphyrtuffschicht vertreten. Sie ist gebildet von Quarzporphyren, seltener von Liparitporphyren, die mit Tuffen abwechseln. Auf der verwaschenen Oberfläche der Porphyrtuffschicht liegen obere Kreideablagerungen, was auch die obere Altersgrenze bestimmt.

Die untere Altersgrenze dieser Schicht bleibt bis jetzt noch unbestimmt. Es ist uns nicht klar, ob diese Schicht eine Formation darstellt, die zeitlich vollständig in die mezozoische Epoche hineingehört, oder ob man sie in die paläozoische Epoche verlegen muss. Das Entwicklungsgebiet dieser Gesteine ist ungeheuer gross, ihre Dicke erreicht in unserem Rayon 350—400 m am Flusse Tschet-ssu, der Charakter der Porphyre und Porphyrite ist sehr veränderlich, sie sind bald typisch eruptiv, bald intrusiv, — alles dieses weist darauf hin, dass die Entstehungszeit dieser Schicht genügend ausgedehnt war und wahrscheinlich auch einen Teil der mezozoischen Epoche umfasst, die ja auch durch die vollständige Abwesenheit irgendwelcher Sedimentbildungen in unserem Rayon mit Ausnahme der erwähnten oberen Kreide charakterisiert wird.

In den vielgestaltigen Eruptivgesteinen sowohl des Granitmassives als auch der Porphyrtuffschicht sind sie durch schneidende Gänge von Felsit- und Quarzporphyren entwickelt, die gewöhnlich rot gefärbt sind. Beide Arten sind hauptsächlich an die Zonen der Kataklase und an grosse tektonische Brüche angeschlossen.

Die Porphyrite, die alle obenerwähnten Gesteine, die obere Kreide ausgeschlossen, durchschneiden, müssen als die jüngsten angesehen werden.

Unmittelbar an die Zeit der Porpyhritbildung schliesst sich, teils vorangehend, aber in der Hauptsache nachfolgend, die Entwicklung zahlreicher hydrotermaler Erzgangkörper an. Sie stellen auch die jüngste Phase der Vererzung im Karamazar dar. Unseren Befunden nach muss man das Alter dieser jüngeren Phase der Vererzung mit der Periode des jüngsten tektonischen Impulses in Verbindung setzen. Dieser Impuls ist bedeutend später anzusetzen als die Bildung des Granitmassivs und der Porphyrtuffschicht, später auch als die Entstehungszeit der obenerwähnten roten Porphyre.

Die Porphyrite und die jungen Erzganggesteine sind an bestimmte Zonen angeschlossen, die nordöstlich fast in der Richtung der Breitengrade verlaufen. Diese Richtung ist für das alpine Alter der Brüche, längs denen ältere Gesteine sich über die obere Kreide und das Paläogen geschoben haben, charakteristisch. Es ist durchaus wahrscheinlich, dass die Entwicklung der Porphyrite als Äusserung des Vulkanismus der frühesten Phasen des alpinen Orogens betrachtet werden müssen.

Diese Frage ist in der geologischen Geschichte des Karamazar die am meisten umstrittene und dabei auch die aktuellste. Die Entscheidung der Frage über das Alter der jungen Phase der Vererzung führt zu einer ganz anderen Einschätzung des praktischen Wertes der Erzbasis des Karamazar, und zwar dann, wenn sich das Alter als jünger, als wie bisher angenommen, erweisen wird.

Zur Lösung dieser Frage kann man durch die Bestimmung der absoluten Alter wenn nicht der Erzgänge selbst, so doch der ihnen zeitlich vorausgehenden Porphyritbildungen gelangen. Zu diesem Zweck, scheint es uns, könnte man den in dieser Gruppe häufig vorkommenden Orthit verwenden.

In den Porphyriten, dieser jüngsten Gruppe der Eruptivgesteine, die ihrer mineralogischen Zusammensetzung nach sehr verschiedenartig ist, kommt der Orthit in der Form von Körnern vor, deren Grösse Teile des Millimeters nicht übersteigen, aber genügend häufig in den Schliffen dieser Gesteine. Dieses ist eigentlich für das Gebiet des Taboscharlagers festgestellt worden. Spezielle Beobachtungen über das ständige Vorkommen des Orthits in den Porphyriten wie auch Untersuchungen dieses Minerals sind nicht vorgenommen worden. Somit bleibt die Frage nach der Verwendbarkeit dieses Minerals unentschieden.

Jedenfalls müssen ergänzende Sammlungen zur Erlangung einer genügenden Menge von Orthit durchgeführt werden.

Eingegangen
d. 27 XII 1934.

Поправки. В № 8—9 Докладов Академии Наук (1934, т. IV) в дате поступления статьи В. Г. Хлопина и А. Г. Самарцевой на стр. 436 вместо „27 X 1934“ следует „5 VII 1934“.

В № 1 Докладов Академии Наук (1935, т. I) в подписи к статье М. Лаврентьева на стр. 2 вместо „Институт математики и механики Московского государственного университета“ следует „Математический институт им. В. А. Стеклова. Академия Наук СССР. Москва“.